

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Maurice MILOCHE

1959

1^{re} THÈSE. — "Étude de l'orientation dans les polymères amorphes : cas particulier du Polystyrène".

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 7 Janvier devant la Commission d'examen.

1959

Président : M. CHAMPETIER

Examineurs : MM. MAGAT · ALLARD

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

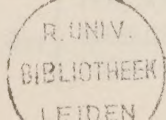
Maurice MILOCHE

-
- 1^{re} THÈSE.** — "Étude de l'orientation dans les polymères amorphes : cas particulier du Polystyrène".
- 2^e THÈSE.** — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 7 Janvier devant la Commission d'examen.

Président : M. CHAMPETIER

Examineurs : MM. MAGAT - ALLARD



(Oct. 1959)

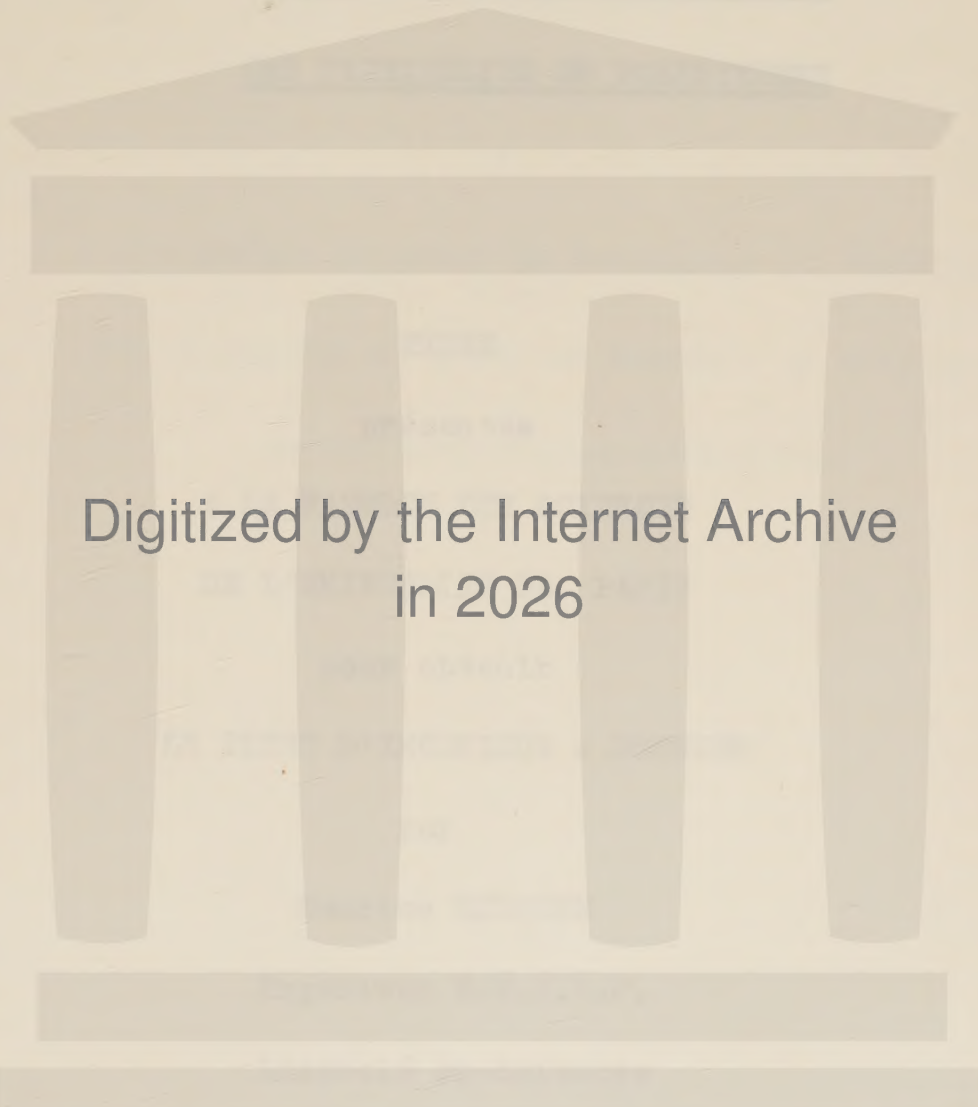
FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen : J. PÈRÈS

G. JULIA	T Analyse supérieure et algèbre supérieure	DANJON	T Astronomie
DE BROGLIE	T Théories physiques	PETIT	T Biologie maritime
PRENANT	T Anatomie et histol. comparées	QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique
PÈRÈS	T Mécanique des fluides et applications	GALLIEN	T Embryologie
BARRABE	T Géologie structurale et Géol. appliquée	EICHHORN	T Biologie végétale (S.P.C.N.)
BOURCART	T Géogr. physique et géol. dynamique	DE CUGNAC	T Biologie végétale (S.P.C.N.)
PLANTEFOL	T Botanique	M ^{le} CAUCHOIS	T Chimie Physique
GRASSÉ	T Evolution des êtres organisés	THELLIER	T Physique du Globe
PREVOST	T Chimie organique	L'HERITIER	T Génétique
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie	GRIVET	T Radioélectricité
CHAUDRON	T Chimie appliquée	PONCIN	T Mécanique générale
WYART	T Minéralogie	DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres
TEISSIER	T Zoologie	QUELET	T Chimie organique
MANGENOT	T Biol. végétale	CAGNIARD	T Géophysique appl.
P. AUGER	T Physique quantique et relativité	CHAMPETIER	T Chimie macromoléc. l.
MONNIER	T Physiologie générale	CUVILLIER	T Micropaléontologie
PIVETEAU	T Paléontologie	JUNG	T Pétrographie
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	TRILLAT	T Microscopie et diffrac. électronique
H. CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	WIEMANN	T Chimie organique et structurale
LAFFITTE	T Chimie générale	JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste
FAVARD	T Géométrie supérieure	VASSY	T Physique de l'atmosphère
COULOMB	T Physique du Globe	DESTOUCHES	T Théories physiques
M ^{le} COUSIN	T Biologie animale (S.P.C.N.)	M. PRUVOST	T Géologie
CHRETIEN	T Chimie minérale	AMIEL	T Chimie générale
P. DRACH	T Zoologie	HOCART	T Minéralogie
KASTLER	T Physique (E.N.S.)	J. P. MATHIEU	T Physique (option) (Orsay)
EPHRUSSI	T Génétique	COUTEAUX	T Biol. animale (PCB)
WURMSER	T Biologie physicochimique	MAY	T Zoologie (Orsay)
RIVIERE	T Géologie (SPCN) Orsay	CHOQUET	T Théor. des fonct. et topologie
GAUTHERET	T Biol. végétale (PCB)	FELDMANN	T Biologie végétale marine
LUCAS	T Recherches physiques	GUINIER	T Physique des solides
A. THOMAS	T Biol. cellulaire	JOST	T Physiol. comparée
ARNULF	T Optique appliquée	FORTET	T Calcul des prob. et physique math.
M. MORAND	T Enseignement de physique	SCHWARTZ	T Calcul diff. et Intégr.
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)	CHOUARD	T Physiologie végétale
FORTIER	T Mécanique expérim. des fluides	MALAVARD	T Aviation
		BRELOT	T Calcul différentiel
		NORMANT	T Synthèse organique

BENARD	T Chimie minérale	OLMER	T Energétique Générale
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)	ROUAULT	T Physique générale
DUGUE	T Statistiques mathém.	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
GELOSO	T Chimie (S.P.C.N.)	BARCHEWITZ	Chimie physique
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	BROSSEL	Physique atomique
ULRICH	T Physiol. Végétale	BUSER	Physiol. comparée
MARECHAL	T Optique théorique et appliquée	CAMUS	Physiol. Vég. (3 ^e Cycl.)
KIRRMANN	T Théories chimiques	CASTAING	Physique générale
CHADEFAUD	T Botanique	CURIEN	Minéralogie et cristallographie
DESTRIAU	T Physique (M.P.C.)	MOYSE	Physiol. Vég. (Orsay)
M ^l e LE BRETON	T Physiol. Générale	PANNETIER	Chimie (S.P.C.N.)
SALEM	T Mathématiques générales	POSSOMPES	Zoologie
LELONG	T Mathématiques générales	PULLMANN	Chimie théorique
DEVILLERS	Anatomie et Histologie comparées	TEILLAC	Physique nucléaire et Radioactivité
EHRESMANN	T Topologie algébrique	TONNELAT	Biol. physico-chimique
FRANÇON	T Physique (S.P.C.N.)	VILLE	T Econométrie
GLANGEAUD	T Géogr. physique et Géologie dynamique	WILLEMART	Chimie (P.C.B.)
GODEMENT	T Mathématiques (M.G.P.)	DODÉ	T Chimie (S.P.C.N.) Orsay
PISOT	T Technique mathématique de la Physique	FREYMAN	T Physique générale
ROCH E.	T Géologie	GUINOCHET	T Biol. Vég. (Orsay)
SCHATZMANN	Astrophysique	ROLLET	T Chimie (P.C.B.)
TERMIER	T Paléontologie stratigraphique	M ^l e JOSIEN	T Chimie (P.C.B.)
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
LENNUIER	Physique (M.G.P.)	ARNOULT	T Electronique
RIZET	Génétique	CHAPELLE	T Physique (M.P.C.) Orsay
ROUTHIER	Géologie appliquée	DELANGE	T Mathématiques Orsay
M ^{me} TONNELAT	T Relativité	DENY	T Mathématiques (M.G.P.)
DIXMIER	T Mathématiques (M.P.C.)	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
SOUCHAY	T Chimie générale	LUCAS G.	T Géologie
AIGRAIN	T Electrotech. générale	ALLARD	Chimie Physique
BRUSSET	Chimie minérale	BERTHELOT	Phys. Nucl. et Radioactivité
M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	BRICARD	Météorologie et Phys. de l'atmosphère
M ^{me} CHAIX	Chimie biologique	M ^{me} ALBE-FESSARD	Psycho-Physiol.
M ^{me} HUREL-PY	Biol. Vég. (P.C.B.)	FRIEDEL	Physique des solides
PIAUX	Chimie (M.P.C.)	M. JULIA	Etude des Molécules organiques complexes
BRUN	Mécanique expérimentale des fluides	LENDER	Biol. Animale (S.P.C.N.) Orsay
LEDERER	T Chimie biologique	MAGAT	Physico-chimie des Rayonn.
M ^{me} DUBREIL	T Mathématiques	M ^l e QUINTIN	Electrochimie
M ^{me} LELONG	T Mathém. (E.N.S.)	MONOT	T Chimie du métabolisme
BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.)	BENOIT	T Physiologie animale
COTTE	T Physique (Orsay)	DE POSSEL	T Analyse numérique
DUBOIS J. E.	T Chimie organique	CHARLOT	T Chimie analytique
LAMOTTE	Zoologie (E.N.S.)	HAÏSSINSKY	T Radiochimie
MICHEL André	T Chimie (S.P.C.N.)		



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547108_0014

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ORIENTATION

DANS LES POLYMERES AMORPHES :

CAS PARTICULIER DU POLYSTYRENE

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE D'INGENIEUR - DOCTEUR

par

Maurice MILOCHE

Ingénieur E.N.S.C.P.

Licencié ès-Sciences

Année 1959

A mon Maître Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER
qui a inspiré et guidé ce travail, en témoignage
de ma respectueuse admiration

X
X X

AUX MIENS

Ce travail a été effectué dans les Laboratoires de Recherches de la Société KODAK-PATHE, et je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur LANDUCCI, Président-Directeur Général de la Société, à Monsieur VACHER, Directeur-Général et à Monsieur TASSEL, Directeur-Général Adjoint, qui m'ont toujours encouragé à poursuivre ces recherches.

Je remercie également Monsieur ABRIBAT, Directeur des Laboratoires de Recherches et Monsieur CLEMENT, Directeur-Adjoint de ces Laboratoires, pour le vif intérêt qu'ils ont toujours porté à ce travail.

Je tiens aussi à manifester toute ma reconnaissance à Monsieur THIEBAUT, Chef des Laboratoires de Recherches sur les Polymères et à Monsieur ETIENNE, Ingénieur de ces Laboratoires, qui ont suivi ce travail avec bienveillance et dont les suggestions m'ont toujours été très profitables.

Je voudrais pouvoir exprimer toute ma gratitude à Monsieur COSTE, qui dirige les études physiques aux Laboratoires de Recherches sur les Polymères. Son expérience, ses conseils, son sens de l'expérimentation m'ont été d'un grand profit et ont beaucoup contribué à mener ce travail à bien. Je lui suis particulièrement reconnaissant de l'aide morale qu'il ne m'a jamais refusée.

J'ai toujours rencontré la plus vive sympathie de la part de l'ensemble des Ingénieurs de la Société.

J'adresse enfin mes remerciements les plus vifs à tous ceux dont la collaboration a permis l'exécution matérielle de ce travail.

Qu'il me soit encore permis de remercier mon Maître, Monsieur le Professeur CHAMPETIER, dont la sollicitude et les conseils m'ont été fort précieux au cours de cette étude.

X
X X

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ORIENTATION

DANS LES POLYMERES AMORPHES :

CAS PARTICULIER DU POLYSTYRENE

x
x x

- S O M M A I R E - -----

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	
<u>PREMIERE PARTIE</u> - CONDITIONS D'ORIENTATION DU POLYSTYRENE AMORPHE.....	1
GENERALITES.....	2
<u>CHAPITRE I</u> - CARACTERISTIQUES DU MATERIAU ETUDIE.	4
<u>CHAPITRE II</u> - MATERIEL D'ETIRAGE.....	7
A - Description de l'étireuse monodirectionnelle	7
B - Système de chauffage et de régulation de température.....	9
C - Technique d'étirage.....	11
<u>CHAPITRE III</u> - MESURE DE L'ORIENTATION - ETUDE DE LA BIREFRINGENCE DANS LE POLYSTYRENE ORIENTE.....	14
A - Généralités sur les méthodes de détermi- nation de l'orientation.....	14
B - Etude des clichés de diffraction des rayons X du polystyrène amorphe.....	15
C - Méthodes fondées sur l'anisotropie de cer- taines propriétés physiques.....	16
<u>CHAPITRE IV</u> - ETUDE DE LA BIREFRINGENCE DANS LE POLYSTYRENE ORIENTE.....	19
GENERALITES.....	19
A - Phénomènes de polarisation chromatique en lumière parallèle dans le cas d'une lame cristalline.....	19
B - Etude de la biréfringence dans le polysty- rène orienté.....	24
C - Description de l'appareil de mesure de la biréfringence.....	26

<u>CHAPITRE V</u> - ETUDE DU RENDEMENT EN ORIENTATION PAR MESURE DE BIREFRINGENCE.....	28
A - Généralités sur les conditions d'étirage.....	28
B - Influence de la température.....	29
C - Influence de la vitesse d'étirage.....	30
D - Influence des conditions de trempe.....	30
E - Influence du rendement en orientation sur quelques propriétés physiques du polysty- rène.....	31
CONCLUSIONS.....	34
 <u>SECONDE PARTIE</u> - ESSAI D'INTERPRETATION MOLECULAIRE DE L'ORIENTATION ET DE LA BIREFRINGENCE DANS LE POLYSTYRENE.....	35
INTRODUCTION.....	36
<u>CHAPITRE I</u> - ORIENTATION ET COMPORTEMENT VISCO- ELASTIQUE DU POLYSTYRENE.....	37
GENERALITES.....	37
A - Influence de la température sur le ren- dement en orientation.....	39
B - Influence de la vitesse d'étirage.....	39
C - Relations contrainte-déformation-biré- fringence.....	40
 <u>CHAPITRE II</u> - ORIENTATION-BIREFRINGENCE et HAUTE ELASTICITE DU POLYSTY- RENE.....	43
GENERALITES.....	43
A - Théorie statistique de KUHN et GRÜN.....	44
B - Application des résultats de la théorie de KUHN et GRÜN au polystyrène.....	52
CONCLUSIONS.....	55

	<u>Pages</u>
<u>TROISIEME PARTIE - ETUDE DES CONTRAINTES DANS</u> LE POLYSTYRENE ORIENTE	56
GENERALITES.....	57
<u>CHAPITRE I - ETUDE DU RETRAIT DU POLYSTYRENE...</u>	58
A - Introduction.....	58
B - Technique des retraits.....	59
C - Examen des résultats.....	63
CONCLUSIONS.....	67
 <u>CHAPITRE II - RELAXATION DE LA BIRÉFRINGENCE</u> DANS LE POLYSTYRENE ORIENTE.....	68
A - Introduction.....	68
B - Technique expérimentale.....	68
C - Examen des résultats.....	69
 <u>CHAPITRE III- COMPARAISON DES COURBES DE RELAXA-</u> TION DES POLYSTYRENES AMORPHE ET ORIENTÉ.....	71
A - Introduction.....	71
B - Choix de la méthode de mesure.....	71
C - Description de l'appareillage.....	71
D - Résultats expérimentaux.....	74
E - Essai d'interprétation.....	79
CONCLUSIONS.....	82
 CONCLUSIONS GENERALES.....	84
 BIBLIOGRAPHIE.....	87

- I N T R O D U C T I O N -

Aux températures inférieures à leur température de transition vitreuse, les polymères de synthèse à chaînes linéaires se répartissent en deux grandes catégories : Les uns, comme le polystyrène atactique, se présentent toujours à l'état amorphe; d'autres, tels que le polyundécanamide ou le polytéréphtalate d'éthylène-glycol, peuvent cristalliser spontanément dans certaines conditions. Cette aptitude à la cristallisation résulte des caractères de symétrie et de l'enchaînement plus ou moins régulier des motifs structuraux dans les macromolécules. Elle trouve son origine dans les mécanismes des réactions de synthèse.

Mais à cet état d'ordre naturel, on peut en ajouter une autre par déroulement et orientation des chaînes dans une direction ou un plan privilégié, notamment par étirage.

L'expérience montre que ces deux aspects, orientation et cristallinité, peuvent avoir des répercussions profondes sur les propriétés physiques du matériau envisagé. En effet, l'orientation fait apparaître une direction privilégiée, donc une anisotropie de structure. La cristallinité, en diminuant régulièrement les distances intermoléculaires, accroît les forces de cohésion. Cependant d'une façon générale, on constate que le développement

d'un état orienté dans le cas d'un matériau cristallisable conduit le plus souvent à l'apparition d'une certaine cristallinité. Il devient alors complexe d'établir l'influence respective de chacun de ces deux facteurs sur les modifications des propriétés physiques. Dans ces conditions, il apparaissait intéressant d'entreprendre une étude de l'orientation dans le cas d'un polymère amorphe typique comme le polystyrène atactique.

Les phénomènes d'orientation dans un matériau amorphe comportent de nombreux aspects parmi lesquels il convenait de faire un choix. Cette étude traite donc de trois problèmes que nous allons situer très brièvement.

Dans une première partie, nous avons étudié le rendement en orientation dans le polystyrène pour de larges gammes de température, de vitesse et de taux d'éti-rage. Une machine, construite dans ce but, permet de fixer chacune de ces variables avec une bonne précision. L'évolution du rendement en orientation a été suivie par des mesures de biréfringence. Nous avons également cherché à préciser l'influence de l'orientation sur les propriétés optiques et mécaniques du matériau.

La seconde partie est un essai d'interprétation, d'après la théorie de KUHN et GRÜN, des phénomènes de biréfringence dans le polystyrène. Elle tend à montrer que les phénomènes de haute élasticité responsables de l'orientation et de la biréfringence sont rendus complexes par le comportement visco-élastique du matériau. Ces faits conduisent à préciser la signification des mesures de biréfringence en tant que méthode de mesure de l'orientation.

Dans une dernière partie, nous avons étudié les contraintes internes dans le polystyrène orienté par des expériences de retrait, de relaxation de biréfringence et de relaxation mécanique. Cette dernière méthode a nécessité la construction d'un relaxomètre équipé d'un capteur à jauges de contrainte et nous a permis d'établir les courbes de relaxation d'échantillons de polystyrène amorphes et orientés.

La biréfringence et les contraintes internes sont d'origine entropique, au même titre que les phénomènes de haute élasticité. Ces faits permettent de préciser les caractères de stabilité des structures orientées dans les polymères amorphes.

- PREMIERE PARTIE -

CONDITIONS D'ORIENTATION DU POLYSTYRENE AMORPHE

x
x x

- GENERALITES -

A la température ordinaire, le polystyrène est cassant et les mesures dynamométriques sur ce matériau permettent de voir qu'une déformation de l'ordre de 5% entraîne généralement la rupture de l'éprouvette étudiée. Ces faits conduisent à penser que les mouvements moléculaires sont dans ces conditions particulièrement restreints. Quelle que soit la méthode utilisée pour créer un état d'orientation moléculaire dans le polystyrène, il importe d'abaisser en premier lieu la viscosité interne du matériau de manière à assurer une certaine liberté aux mouvements moléculaires.

On peut y parvenir en immergeant le polystyrène dans certains mélanges tels que benzène-méthanol 35% - 65% ou chlorure de méthylène-méthanol 40% - 60% dont les constituants pénètrent dans la structure et diminuent les forces intermoléculaires. Mais la méthode la plus courante consiste à élever la température du polymère.

Le déroulement des chaînes demande un certain travail. On peut songer à utiliser comme source d'énergie un champ électrique intense. Cette méthode ne conduit qu'à une orientation extrêmement faible. D'une part, les molécules de polystyrène ne sont pas polaires, d'autre part, il est impossible de dissiper dans le matériau l'énergie nécessaire, car on atteint très rapidement la tension de claquage.

Enfin, même à température convenable, vers 115°C comme nous le verrons dans le cas du polystyrène, les forces de frottement dues à la viscosité demeurent considérables à l'égard des moments électriques induits.

Il convient donc d'utiliser un procédé mécanique qui consiste à étirer le matériau. Nous avons cherché à orienter de cette manière le polystyrène gonflé dans un mélange binaire solvant - non solvant. Il est particulièrement difficile d'étirer le matériau et de chasser le solvant sans provoquer une perte d'orientation presque totale.

Nous avons donc utilisé la méthode qui consiste à porter le polymère au delà de sa température de transition vitreuse, à le déformer par application d'une tension mécanique et à le ramener très rapidement au dessous de sa température de transition de manière à figer les nouvelles configurations moléculaires obtenues.

- CHAPITRE I -

- CARACTERISTIQUES DU MATERIAU ETUDIE -

Le polystyrène choisi pour effectuer cette étude est le Polystyrol III Glasklar fourni par la B.A.S.F. Les caractéristiques moléculaires de ce polymère sont les suivantes :

Viscosité intrinsèque en solution dans le benzène
à 25°C = $[\eta]$ = 1,0

Masse moléculaire moyenne en poids déterminée par
diffusion de la lumière $\longrightarrow$ 345.000

Cette étude a été effectuée sur des échantillons découpés dans des plaques ou dans des films extrudés dont l'épaisseur variait de 1 à 0,15 mm et provenant du même lot de polystyrène.

Ces échantillons, du fait des conditions d'extrusion et d'enroulement, conservent une certaine anisotropie. En effet, dans la filière de l'extrudeuse le matériau fondu subit une sorte de laminage qui doit tendre à orienter les chaînes. D'autre part, l'entraînement du film par le cylindre de réception crée une certaine orientation dans l'intervalle de temps nécessaire à la trempe. De plus lorsque le polymère est stocké, il subit, à la température ordinaire, une évolution lente vers son état d'équilibre thermodynamique (1).

On constate que les films bruts d'extrusion possèdent effectivement une certaine biréfringence négative de l'ordre de 10^{-5} . Pour essayer d'obtenir un état initial isotrope les échantillons sont soumis à un recuit préalable d'une durée de 1 heure à 120°C . Ils sont placés entre deux plaques de verre dont les faces sont nettoyées au chlorure de méthylène. Des cales de carton judicieusement disposées assurent un écartement entre les plaques de verre de l'ordre de 1,5 mm. Les échantillons d'une épaisseur de l'ordre du millimètre n'adhèrent pas au verre. Mais ce fait n'est pas général et l'on remarque que l'adhérence se manifeste d'autant plus facilement que le polystyrène est plus mince.

Ce traitement laisse néanmoins persister une certaine biréfringence résiduelle mais son ordre de grandeur est environ 1000 fois plus petit que celui de la biréfringence développée par étirage. Le recuit s'accompagne généralement d'un léger retrait et d'une chute assez considérable du Module d'Young dont la valeur se situe alors vers $1,7 \cdot 10^{10}$ dynes/cm². Ceci confirme encore l'orientation initiale du matériau brut d'extrusion. On voit donc qu'il est difficile d'obtenir un matériau rigoureusement isotrope avant étirage.

La température de transition vitreuse (2) du polystyrène étudié est 95°C . Cette température a été déterminée par analyse thermique différentielle (1).

Aux températures supérieures, le polystyrène supporte des déformations considérables sans rupture. Ce phénomène est d'autant plus accusé que la température est plus élevée.

Dans le cas des films étudiés, il est possible d'imposer une déformation monodirectionnelle pouvant atteindre 700% dans certaines conditions.

De plus, le polystyrène est un matériau visco-élastique dont les propriétés mécaniques dépendent non seulement de la température mais aussi de l'échelle de temps suivant laquelle on les examine (3), ce qui explique que le rendement en orientation dans ce matériau puisse dépendre de la vitesse à laquelle on l'étire.

Il convenait donc de construire une machine qui permette d'imposer à un échantillon de film une déformation monodirectionnelle dans des conditions de température, de vitesse et de taux d'étirage précises et reproductibles. Elle a été conçue de manière à pouvoir répéter cette opération en faisant varier séparément chacun de ces facteurs dans de larges limites.

Cet appareil nous a donc permis une étude des rendements en orientation en fonction de la température, de la vitesse et du taux d'étirage dans des conditions très variées.

- CHAPITRE II -

- MATERIEL D'ETIRAGE -

A - Description de l'étireuse monodirectionnelle

Elle se compose essentiellement d'un système de deux pinces dont l'une est fixe et l'autre mobile. Un moteur électrique (1/10 CV et 2800 t/mn) avec inverseur, muni d'une boîte de 6 vitesses, entraîne la pince mobile par l'intermédiaire d'une vis sans fin.

Chaque pince est constituée d'une cornière en acier munie d'un évidement de 16 cm de longueur et 0,9 cm de largeur où l'on peut loger une des extrémités du film. On assure le maintien du film par serrage au moyen d'une plaque amovible et d'une cale d'épaisseur solidaire de la pince proprement dite par 4 vis assurant un serrage réglable.

On conviendra d'appeler taux d'étirage d'un échantillon la quantité :

$$\Delta l\% = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100$$

où l_0 désigne la longueur initiale de l'échantillon	) mesurées entre les pinces
l désigne la longueur finale de l'échantillon	

Appelons V le déplacement de la pince mobile exprimé en cm durant une minute et l_0 la longueur initiale de l'échantillon en cm. Un échantillon étiré durant une minute subit dans ces conditions un taux d'étirage :

$$\Delta l\% = \frac{(V + l_0) - l_0}{l_0} \cdot 100 = \frac{V}{l_0} \cdot 100$$

V représente la vitesse de la pince en cm/mn. On conviendra de désigner la quantité $\frac{V}{l_0} \cdot 100$ par le terme de vitesse d'étirage en %/minute.

La vitesse d'étirage dépend donc non seulement de la vitesse de la pince mobile mais encore de la longueur initiale de l'échantillon et de l'intervalle de temps utilisé pour la définir. La gamme des vitesses d'étirage disponibles sur la machine est indiquée dans le tableau suivant en fonction de la vitesse linéaire de la pince mobile et de la longueur initiale de l'échantillon pour une durée d'étirage de 1 minute.

une position basse pour laquelle l'échantillon est dans l'air, ce qui permet de le refroidir aisément après étirage. On passe rapidement de la position haute à la position basse grâce à un levier.

La circulation d'huile est assurée par une pompe 0,1 CV en circuit fermé sur un bac calorifugé contenant 20 litres d'huile minérale. Les canalisations sont constituées de flexibles métalliques soigneusement calorifugées. L'huile est chauffée par une résistance immergée susceptible de dissiper 2,5 KW commandée par un relais assujéti à un thermomètre à contact au 1/10 de degré centésimal.

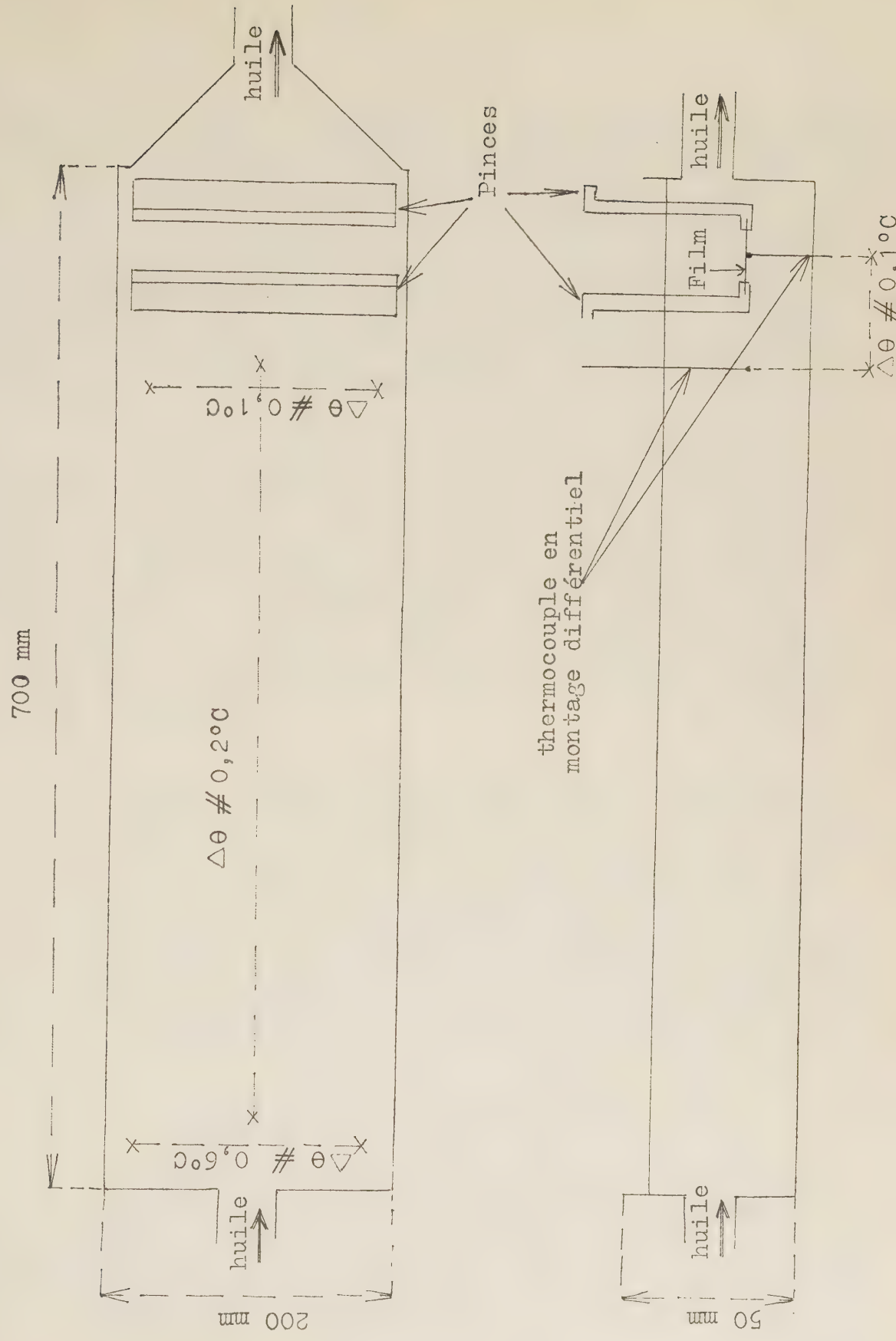
L'expérience montre que l'on peut maintenir la température de la cuve d'étirage avec une précision relativement bonne : $\pm 0,5^{\circ} \text{C}$ vers 120°C .

En effet le gradient de température d'une extrémité à l'autre de la cuve n'excède pas $0,2^{\circ}\text{C}$. Le gradient est de l'ordre de $0,1^{\circ}\text{C}$ dans le sens transversal dans la région des pinces. Il peut atteindre $0,6^{\circ}\text{C}$ au niveau de l'arrivée de l'huile (Fig.1).

La température au niveau du film est la même que celle mesurée dans la cuve à la même profondeur au dos de la pince mobile avec une précision de l'ordre du 1/10 de degré.

Cependant l'encastrement du film dans les pinces métalliques partiellement immergées perturbe cette homogénéité de température. Il existe un gradient de température de l'ordre du degré au voisinage immédiat des pinces. On constate que le gradient de température est légèrement

- Figure 1 - RPARTITION DES TEMPERATURES DANS LA CUVE D'ETIRAGE



plus accentué dans la région de la pince mobile. Ces mesures ont été effectuées à l'aide de thermocouples BTE - CTE donnant une f.é.m. de 6,02 millivolts pour 100°C, en montage simple ou différentiel suivant le cas. Ces couples étaient associés soit à un potentiomètre A.O.I.P. qui permettait de mesurer 10^{-2} millivolt, soit à un galvanomètre enregistreur A.O.I.P. donnant 10^{-1} millivolt sur une échelle de 20 cm dans la meilleure sensibilité.

L'utilisation d'une circulation d'huile pour élever la température du polymère ne constitue pas un obstacle à l'étude de l'orientation. En effet, des mesures de rendement en orientation effectuées parallèlement sur des échantillons de polystyrène étirés dans l'huile et dans l'air dans des conditions semblables de température, de vitesse et de taux d'étirage, nous ont conduits à des résultats identiques.

Cette méthode de chauffage présente d'ailleurs certains avantages ; elle permet une définition de la température plus précise que dans le cas d'une circulation d'air chaud. En outre, l'utilisation d'un liquide comme fluide d'échange est favorable à l'établissement d'un équilibre thermique relativement rapide dans la cuve au moment de l'étirage ce qui diminue l'inconvénient d'une méthode de travail discontinue.

C - Technique d'étirage

Le matériau brut d'extrusion est très fragile et très cassant. Le serrage dans les pinces provoque des amorces de rupture. Pour y remédier, les régions encastrées sont protégées sur leurs deux faces par une bandelette

repliée en polyundécanamide et l'échantillon n'est serré qu'après obtention de l'équilibre thermique.

L'expérience montre que le polystyrène doit demeurer immergé quelques minutes à la température de l'expérience avant qu'il soit possible de l'étirer. Il est indispensable en effet que la feuille de matériau étudiée arrive en équilibre de température avec le fluide qui l'entoure. Cependant, le temps nécessaire indiqué par l'expérience est sensiblement supérieur à celui déterminé par voie théorique.

En effet, les abaques d'ADAMS (4) permettent d'évaluer le temps nécessaire pour que le plan médian d'une feuille de polystyrène de 1 millimètre atteigne la température du milieu où elle se trouve brusquement immergée : L'écart de température entre un point de ce plan et un fluide à 120°C est de l'ordre de 1/10 de degré après 5 secondes d'immersion. Ce calcul suppose que la résistance thermique superficielle du matériau est négligeable. Nous avons cherché à évaluer ce paramètre de la manière suivante : nous avons préparé un cylindre de polystyrène par fusion du granulé dans un tube à essais en ayant soin d'éliminer toutes les bulles d'air. Ce cylindre présentait un diamètre de 11 mm et une longueur de 15 cm. Nous avons aménagé dans ce cylindre une chambre coaxiale cylindrique de 3 mm de diamètre et 8 cm de profondeur destinée à recevoir un thermocouple. Après avoir rempli la chambre intérieure d'huile de vaseline, nous avons plongé verticalement l'ensemble dans un bain d'huile de manière que le cylindre émerge de quelques millimètres. Lorsque les températures du bain et du cylindre sont respectivement 80°C et 25°C, nous avons noté que l'intervalle de temps nécessaire pour

que le thermocouple indique la température du bain avec un écart de $1/10$ de degré est de l'ordre de 15 minutes. Les abaqués d'ADAMS permettent de déduire de cette expérience la résistance thermique superficielle du polystyrène.

L'utilisation de cette nouvelle donnée porte à 20 secondes le temps de cinq secondes calculé en première approximation, pour obtenir l'établissement de l'équilibre de température dans une feuille de polystyrène immergée dans un fluide à 120°C . Cet intervalle demeure faible vis-à-vis des valeurs trouvées expérimentalement. On peut attribuer cet écart au comportement du système pince-échantillon qui nécessite un délai supplémentaire pour parvenir à l'équilibre thermique. Aussi avons-nous été conduits à prolonger jusqu'à 15 minutes la durée d'immersion des échantillons avant étirage de manière à bénéficier d'une marge de sécurité importante.

L'échantillon est alors serré sans risque de détériorations dans les pinces et la pince mobile est mise en mouvement à la vitesse choisie. Durant l'étirage, on augmente par sécurité la pression de serrage des pinces et la machine est arrêtée au taux d'étirage désiré. Cette opération terminée, la cuve d'étirage est rapidement escamotée et l'échantillon est refroidi énergiquement par ventilation.

- CHAPITRE III -

MESURE DE L'ORIENTATION - ETUDE DE LA BIREFRINGENCE
DANS LE POLYSTYRENE ORIENTE

A - Généralités sur les méthodes de détermination
de l'orientation.

Les molécules du polystyrène atactique présentent un enchaînement plus ou moins régulier des motifs structuraux. Il est donc permis de penser que la structure de ce matériau se caractérise par un certain état d'organisation dont le perfectionnement par orientation pourrait se déceler aux rayons X. Cette technique paraît cependant peu appropriée à l'étude de l'orientation dans les polymères amorphes.

Les méthodes utilisées généralement pour parvenir à ce résultat sont fondées sur une propriété caractéristique des macromolécules linéaires. En effet de par leur structure même, certaines de leurs propriétés physiques varient avec la direction choisie pour les définir. L'orientation de ces molécules suivant une direction privilégiée conduit à un édifice moléculaire anisotrope. La comparaison des valeurs d'une certaine grandeur physique mesurée dans le sens de la traction et le sens perpendiculaire peut à première vue constituer une méthode de mesure de l'orientation.

Cependant, la plupart de ces méthodes supposent en fait un certain état de cristallinité et présentent peu d'intérêt dans le cas des polymères amorphes. D'autre part, les propriétés mécaniques sont peu sensibles au rendement en orientation dans le polystyrène. Dans ces conditions, l'étude de l'orientation dans les polymères amorphes ne peut s'effectuer facilement que par un nombre restreint de méthodes.

B- Etude des clichés de diffraction des rayons X du polystyrène amorphe.

Les clichés de diffraction de rayons X du polystyrène amorphe montrent deux halos concentriques diffus dont l'aspect est caractéristique d'une structure désordonnée. Quelques auteurs se sont intéressés à l'évolution de ces interférences avec le rendement en orientation. Certains ont observé une résolution du halo central en deux arcs indiquant une certaine cristallinité toutefois très faible (5). D'autres, par contre, affirment d'après les résultats donnés par cette méthode, que l'orientation ne conduit pas à une organisation de nature cristalline (6).

Nous avons donc effectué quelques expériences de diffraction des rayons X sur des échantillons de polystyrène très orientés et nous les avons comparés aux clichés obtenus sur des échantillons de polystyrène bruts d'extrusion ayant subi un recuit convenable.

Le cliché de diffraction du polystyrène brut d'extrusion et recuit présente deux halos d'intensité différente. Le halo externe est le plus intense. Chacun d'eux, étudié à l'aide d'un microdensitomètre JOYCE,

présente une intensité uniforme . Dans le polystyrène orienté par contre, et pour un faisceau de rayons X perpendiculaire à la direction d'étirage, on note un renforcement de l'interférence centrale dans la région équatoriale du cliché (Planche I). L'examen des intensités au microdensitomètre permet aussi de déceler un léger renforcement de l'interférence externe dans la région méridienne. Ces résultats permettent seulement de conclure à une tendance à l'organisation dans le matériau ; ils demeurent cependant insuffisants pour juger du rendement en orientation, car il est impossible d'en déduire l'existence d'un plan réticulaire déterminé ou l'apparition d'une période de fibre.

C - Méthodes fondées sur l'anisotropie de certaines propriétés physiques.

Les méthodes les plus importantes de détermination de l'orientation fondées sur l'anisotropie de l'édifice moléculaire après étirage sont les suivantes :

- L'anisotropie du diamagnétisme.
- Le dichroïsme infra-rouge
- La biréfringence.

L'anisotropie du diamagnétisme dans le polystyrène a fait l'objet d'un certain nombre d'études. Certains auteurs la rattachent à l'anisotropie des susceptibilités magnétiques suivant les directions parallèles et perpendiculaires au plan du noyau benzénique (7). L'anisotropie mesurée dans le cas d'une structure orientée correspondrait

Comparaison des clichés de diffraction des rayons X du polystyrène
avant et après orientation

- Planche I -

Le cliché de diffraction (A) est celui du polystyrène amorphe, brut d'extrusion, et ayant subi un recuit convenable. Il se caractérise par deux halos diffus. L'étude de ces halos à l'aide d'un microdensitomètre JOYCE montre qu'ils sont d'une intensité uniforme. Le halo externe est le plus intense.

Le cliché de diffraction (B) est celui d'un échantillon de polystyrène très orienté (Biréfringence $|n_{\gamma} - n_p| \neq 1.700.10^{-5}$). Le faisceau de rayons X était perpendiculaire au plan de l'échantillon, la direction d'étirage étant verticale. Cette direction correspond au méridien - axe D₁ - du cliché de diffraction. La direction perpendiculaire - axe D₂ - constitue l'équateur.

On constate que le cliché B présente un renforcement du halo central dans la région équatoriale.

Les figures C et D représentent une étude des densités relatives des halos respectivement suivant les axes D₁ et D₂ du cliché du polystyrène orienté. Ces courbes ont été obtenues pour un même réglage du microdensitomètre utilisé et sont donc comparables. Elles présentent deux maxima d'intensité (1) et (2) correspondant aux interférences internes et externes. Cette étude confirme le renforcement du halo central dans la région équatoriale. Mais elle montre également un renforcement du halo externe dans la région méridienne.

La comparaison de ces clichés permet seulement de conclure à une tendance à l'organisation dans le polystyrène orienté.

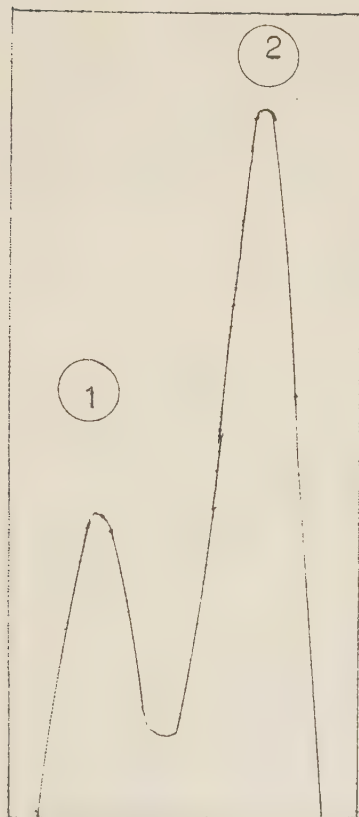
$\uparrow$
 D_1



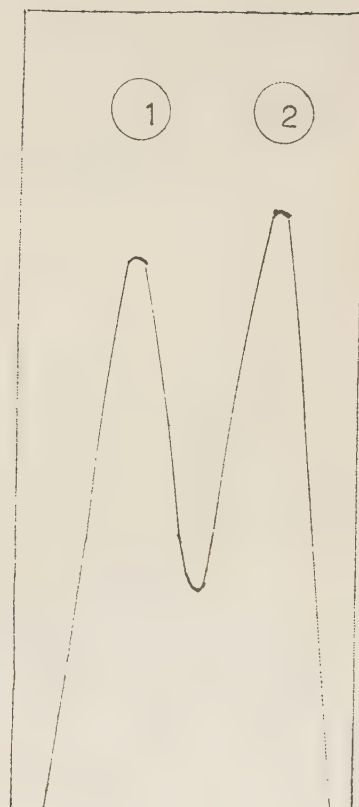
A



B



C



D

alors à l'orientation des noyaux benzéniques par rapport à la chaîne elle-même qu'ils supposent fortement étirée. D'autres au contraire interprètent l'anisotropie des propriétés magnétiques manifestée par la structure orientée d'après l'anisotropie que l'on peut calculer par voie théorique au niveau de la molécule. Nous reviendrons sur ce point car cette interprétation a donné lieu à une mesure quantitative du rendement en orientation (8).

L'anisotropie des polarisabilités électriques dans la direction de la chaîne et la direction perpendiculaire est à la base de deux méthodes : ce sont le dichroïsme infra-rouge et la biréfringence.

Les études d'absorption en rayonnement infra-rouge polarisé peuvent s'appliquer à la détermination des structures des polymères orientés (9). Le degré d'orientation peut être repéré par la quantité :

$$R = \log \frac{I_0}{I_\pi} / \log \frac{I_0}{I_\sigma}$$

où I_0 représente l'intensité de la radiation incidente et où les indices π et σ sont relatifs respectivement au cas où le vecteur électrique $\vec{E}$ est parallèle ou perpendiculaire à la direction de l'étirage. Cependant l'étude de l'orientation suivant cette méthode se limiterait aux seuls polymères dont les molécules présentent certains caractères de symétrie (10) donc vraisemblablement aux structures cristallines. Ces faits paraissent d'ailleurs confirmés par de récentes études (11) d'après lesquelles les spectres d'absorption du polystyrène orienté en rayonnement infra-rouge polarisé n'apportent pas de

faits réellement nouveaux par rapport aux spectres du polystyrène n'ayant pas reçu de traitement d'orientation.

La polarisabilité électrique par unité de volume P est liée à l'indice de réfraction par la relation de LORENTZ-LORENZ :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 4\pi P$$

L'anisotropie des polarisabilités électriques doit conduire à des indices de réfraction différents dans la direction de traction et la direction perpendiculaire. Un film étiré serait donc comparable à une lame mince cristalline dont l'indice de réfraction varie avec la direction. Effectivement, un échantillon étiré observé entre polaroïdes croisés et en lumière blanche présente de vives colorations, comparables aux phénomènes de polarisation chromatique d'une lame cristalline convenablement taillée. L'apparition de ces teintes est liée à l'existence d'indices de réfraction différents suivant deux directions perpendiculaires dans le matériau étudié. La différence de ces deux indices est à l'origine du phénomène de biréfringence.

L'interprétation complète de ces phénomènes dans un film orienté comporte deux résultats importants :

- l'examen d'un échantillon étiré entre polaroïdes croisés permet d'analyser qualitativement les résultats du traitement d'orientation.

- la mesure de la biréfringence qui donne directement la différence des indices dans la direction de traction et la direction perpendiculaire peut, à première vue, constituer une mesure commode et rapide de l'orientation.

- CHAPITRE IV -

ETUDE DE LA BIREFRINGENCE DANS LE POLYSTYRENE ORIENTE

GENERALITES

La biréfringence du polystyrène orienté s'interprète d'après la théorie générale de la propagation de la lumière dans les milieux anisotropes. A ce titre, on peut rapprocher les propriétés optiques d'un film de celles d'une lame cristalline dont l'étude est classique. Cependant cette analogie n'est pas complète car la répartition des contraintes dans un film orienté est complexe notamment au voisinage des bords du film et au voisinage des pinces, tandis que les propriétés optiques d'une lame cristalline sont généralement homogènes sur toute sa surface.

A - Phénomènes de polarisation chromatique en lumière parallèle dans le cas d'une lame cristalline.

Une explication rigoureuse des phénomènes de polarisation chromatique dans une lame cristalline nécessiterait un exposé détaillé de la théorie de la propagation de la lumière dans les milieux anisotropes, dont nous ne retiendrons que certaines conclusions (12).

1°). - Nous admettrons en particulier les résultats suivants :

a) - Un milieu anisotrope présente trois axes de symétrie électrique . Ces trois axes OX, OY, OZ sont rectangulaires.

b) - Lorsqu'un plan d'onde se propage dans un milieu anisotrope, il existe en particulier dans ce plan deux vibrations rectilignes D' et D'' de directions rectangulaires. Ce sont les seules qui puissent se propager sans altération dans le milieu anisotrope. Il leur correspond deux vitesses de propagation normales V' et V'' différentes, donc des indices $n' = \frac{C}{V'}$ et $n'' = \frac{C}{V''}$. ($C = 3.10^{10}$ cm/s).

c) - Un milieu anisotrope est caractérisé par l'existence d'un ellipsoïde des indices. Cet ellipsoïde permet de décrire la direction des vibrations D' et D'' et la valeur des indices n' et n'' pour une orientation quelconque du plan de propagation de l'onde incidente.

Les demi-axes de symétrie de longueur n_1, n_2, n_3 sont respectivement confondus avec OX, OY, OZ . La section de cet ellipsoïde des indices par un plan d'onde est une ellipse dont les axes donnent la direction des vibrations D' et D'' et dont la demi-longueur représente l'indice de chacune de ces vibrations (Fig.2A).

Les longueurs telles que n_1 et n_2 représentent les indices des vibrations qui se propagent dans un plan tel que XOY . Lorsque les indices n_1, n_2, n_3 sont tous différents, le milieu est dit biaxe. Si deux de ces indices sont égaux, le milieu est uniaxe.

2°) - Etude de la propagation de la lumière dans une lame cristalline transparente.

Soit une lame à faces parallèles, mince et de nature cristalline. Lorsqu'on éclaire cette lame par

un faisceau de lumière parallèle monochromatique normal à ses faces, les plans d'onde Σ de la lumière incidente sont parallèles à la face d'entrée. La vibration incidente a même phase en tous les points de cette face.

D'après le principe d'HUYGHENS, elle donne naissance dans la lame à un plan d'onde Σ_1 , parallèle à ses faces. Il y propage indifféremment et sans altération les deux vibrations rectangulaires privilégiées D' et D" que l'on peut considérer comme les axes de la section de l'ellipsoïde des indices par ce plan. Au sortir de la lame, ces vibrations privilégiées se situent dans un plan d'onde Σ_2 qui demeure parallèle aux faces (Fig.3A).

Cependant, les vitesses de propagation des deux vibrations D' et D" sont différentes. Leur indice est respectivement n' et n'' . La traversée de la lame d'épaisseur e représente pour ces vibrations les chemins optiques $n'e$ et $n''e$. La différence de ces chemins optiques :

$\delta = (n' - n'')e$ représente la différence de marche de ces deux vibrations.

Les directions privilégiées D' et D" s'appellent les lignes neutres de la lame.

3°) - Examen de la lumière transmise par une lame cristalline observée entre nicols croisés.

Observons une lame cristalline de lignes neutres D' et D" , placée entre deux nicols. Les plans de symétrie du polariseur P et de l'analyseur A font un angle de 90° . On appelle α l'angle de la direction D' avec la trace du

plan de symétrie du polariseur P. (Fig. 3B).

Nous supposerons d'abord que la source lumineuse est monochromatique. Du polariseur sort une onde plane Σ polarisée rectilignement, dont la vibration est parallèle au plan de symétrie du nicol. Cette vibration peut être considérée comme résultant de deux vibrations dont les directions seraient D' et D'', et ayant même phase avant d'entrer dans la lame : elles admettent respectivement pour expression :

$$\begin{cases} a \cos \alpha \cos \omega t \\ a \sin \alpha \cos \omega t \end{cases}$$

Le plan d'onde Σ_1 propage ces deux vibrations dans la lame avec des vitesses différentes. Elles présentent donc au sortir de la lame dans le plan d'onde Σ_2 une différence de marche $\delta = (n' - n'')e$.

Leur équation respective s'écrit donc :

$$\begin{cases} a \cos \alpha \cos \omega t. \\ a \sin \alpha \cos(\omega t - \varphi) \end{cases}$$

La différence de phase de ces deux vibrations est $\varphi = \frac{2\pi \delta}{\lambda}$.

L'analyseur ne transmet de ces vibrations que les composantes situées dans son plan de symétrie A dont les expressions deviennent :

$$\begin{cases} a \cos \alpha \sin \alpha \cos \omega t \\ a \sin \alpha \cos \alpha \cos(\omega t - \varphi) \end{cases}$$

Ces vibrations interfèrent et admettent pour résultante générale :

$$R = a \cos \alpha \sin \alpha \left[\cos \omega t - \cos (\omega t - \varphi) \right] \text{ où } \omega = \frac{2\pi}{T},$$

T désignant la période du phénomène .

$$R = a \cos \alpha \sin \alpha \left[\cos \frac{2\pi t}{T} - \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\delta}{\lambda} \right) \right].$$

$$R = a \sin 2\alpha \sin \frac{\pi \delta}{\lambda} \sin \pi \left[\frac{2t}{T} - \frac{\delta}{\lambda} \right] \text{ au signe près .}$$

L'intensité d'une vibration est proportionnelle au carré de son amplitude. Les intensités des vibrations incidentes I_0 et émergentes I sont donc liées par la relation :

$$I = I_0 \sin^2 2\theta \sin^2 \frac{\pi \delta}{\lambda}$$

L'intensité transmise par la lame dépend donc essentiellement des variables θ et δ .

Lorsque $\theta = 0, \frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}$, l'intensité transmise est nulle car $\sin^2 2\theta = 0$. Effectivement, lorsqu'on fait tourner la lame dans son plan en demeurant perpendiculaire au faisceau, elle s'éteint quatre fois au cours d'une rotation complète.

D'autre part, lorsque la lame engendre une différence de marche telle que l'on ait $\delta = K \lambda$, où K désigne un nombre entier, l'intensité transmise par la lame est également nulle. Lorsqu'on examine la lame en lumière blanche, il manque dans la lumière transmise les radiations dont la longueur d'onde satisfait à la relation $\delta = K \lambda$.

La lame présente alors une certaine teinte, voisine de la teinte complémentaire correspondante. Lorsque l'on dispose de lames de retard croissant, on peut observer un ensemble de teintes qui constituent l'échelle de NEWTON.

La mesure de la biréfringence d'une lame cristalline s'effectue suivant la méthode classique des compensateurs, dont le principe consiste à ajouter à la lame inconnue une nouvelle lame telle que la somme de leur retard soit nulle.

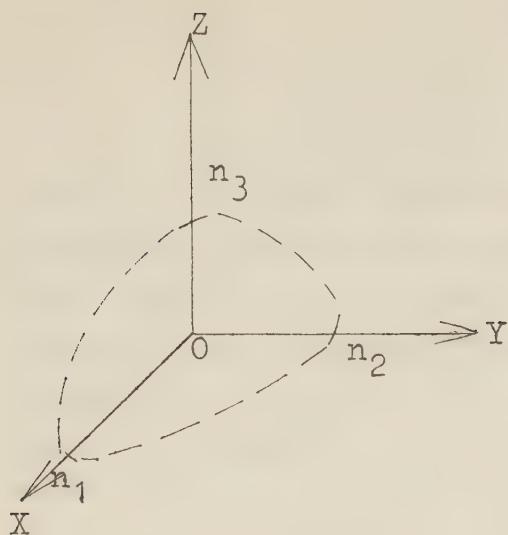
B - Etude de la biréfringence dans le polystyrène orienté.

Dans le cas d'un film orienté, nous appellerons respectivement n_α , n_β , n_γ les indices n_1 , n_2 , n_3 suivant OX, OY, OZ. Le plan YOZ se situe alors dans le plan du film, l'axe OZ coïncidant avec la direction de traction (Fig. 2B).

La section de l'ellipsoïde des indices par un plan d'onde parallèle au plan du film est une ellipse dont les axes sont n_γ et n_β .

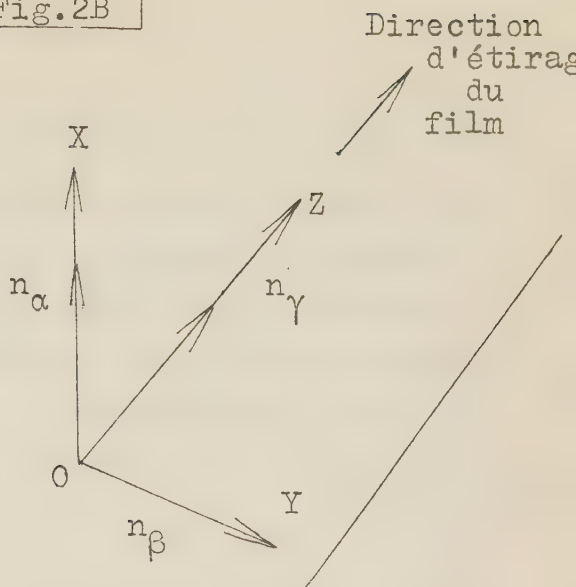
Un échantillon de polystyrène orienté, observé entre polaroïds croisés, sous une incidence perpendiculaire au plan du film, présente de vives colorations. On observe généralement dans la région centrale de l'échantillon une zone de grande étendue où la teinte est homogène. Les teintes diffèrent au voisinage des pinces et sur les bords de l'échantillon.

Fig.2A



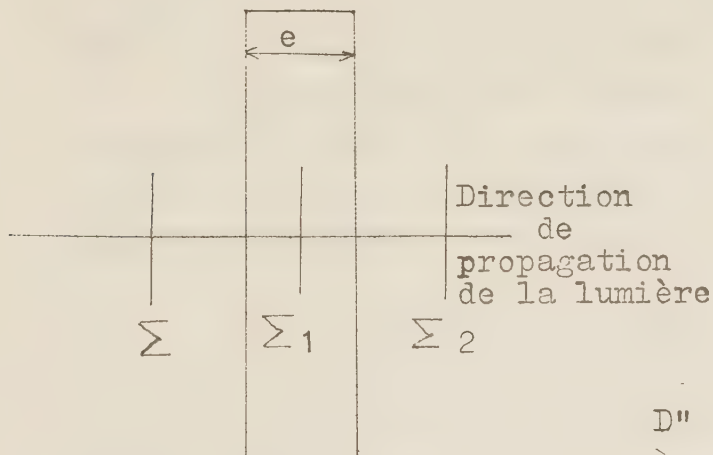
Un milieu anisotrope possède 3 axes de symétrie électrique qui sont aussi les axes de symétrie de l'ellipsoïde des indices. Les demi-axes de symétrie de cet ellipsoïde ont pour longueur n_1 , n_2 , n_3

Fig.2B



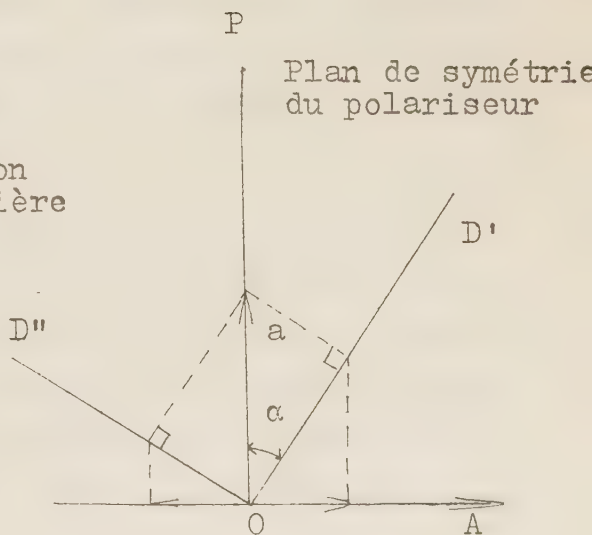
Orientation de l'ellipsoïde d'indices dans un film de polymère étiré. Le plan YOZ se situe dans le plan du film. L'axe OZ coïncide avec la direction de traction.

Fig.3A



Lorsqu'on éclaire une lame cristalline à faces parallèles par un faisceau de lumière sous une incidence normale, les plans d'onde se propagent en demeurant parallèles aux faces.

Fig.3B



Plan de symétrie de l'analyseur.

Lorsqu'on fait tourner l'échantillon dans son plan en demeurant perpendiculaire au pinceau lumineux incident, cette région centrale s'éteint quatre fois lors d'une rotation complète; cette extinction se produit lorsque la médiane principale de l'échantillon, qui représente la direction de traction coïncide avec la direction de propagation de la lumière dans l'un des polaroïdes. Cependant, au voisinage des bords et des pinces, le système de contraintes est plus complexe car l'échantillon présente une certaine striction après étirage. Les extinctions de ces régions ne coïncident pas avec celles de la région centrale.

L'examen d'un échantillon entre polaroïdes permet d'apprécier très rapidement l'homogénéité du rendement en orientation. En effet, dans la zone centrale, où l'épaisseur e de l'échantillon demeure sensiblement constante, le retard $\delta = (n_\gamma - n_\beta)e$ dépend essentiellement de la biréfringence $(n_\gamma - n_\beta)$, il en est donc de même de la teinte observée. Cette méthode permet d'éliminer les échantillons dont l'état d'orientation n'est pas homogène. Ces faits se produisent lorsque le polystyrène extrudé présente certains défauts de préparation, notamment des inégalités d'épaisseur.

La mesure de la biréfringence observée dans cette zone centrale peut servir à caractériser le rendement en orientation dans l'échantillon. Nous avons fait appel à cette méthode pour étudier l'évolution du rendement en orientation dans le polystyrène en fonction de la température, de la vitesse et du taux d'étirage.

C - Description de l'appareil de mesure de la biréfringence.

L'étude de l'orientation dans le polystyrène conduit à mesurer des biréfringences comprises entre 10^{-7} et 2.10^{-2} . L'appareil utilisé met en oeuvre à cet effet deux méthodes de mesure ; les biréfringences comprises entre 10^{-5} et 2.10^{-2} sont mesurées à l'aide d'un compensateur de BABINET. Les biréfringences inférieures à 10^{-5} s'étudient à l'analyseur elliptique.

Pour la mesure des fortes biréfringences, le dispositif comporte essentiellement une source de lumière, un polariseur, un compensateur de BABINET et un analyseur suivant le montage classique. La source de lumière est constituée par un arc au mercure basse pression PHILIPS. Un monochromateur de BRUHAT permet d'isoler la radiation verte du mercure $\lambda = 5461 \text{ \AA}$. Un dispositif spécial, constitué d'une lampe à filament de tungstène et d'un prisme à réflexion totale permet de passer de lumière monochromatique en lumière blanche instantanément.

Le polariseur et l'analyseur sont des prismes de GLAZEBROOK dont les directions de vibrations sont perpendiculaires et inclinées à 45° de part et d'autre de la verticale par construction. Le compensateur de BABINET peut compenser des retards de $\pm 5 \lambda$. Il permet d'apprécier un retard de $6.10^{-3} \lambda$.

Dans le cas de très fortes biréfringences, on dispose d'une série de lames de quartz, qui s'interposent sur l'axe optique de l'appareil, entre l'échantillon et le compensateur de BABINET. Ces lames peuvent compenser des retards s'élevant à 60λ .

L'analyseur elliptique servant à la mesure des faibles biréfringences est équipé d'une lame quart d'onde et d'un analyseur à pénombre dont l'angle de pénombre est réglable et permet la recherche d'un maximum de sensibilité.

Pour la mesure de la biréfringence ($n_{\gamma} - n_{\beta}$) dans le plan du film, on dispose le film sur une platine graduée verticale dont le plan est perpendiculaire au faisceau incident et qui permet la recherche des lignes neutres de l'échantillon.

Chacun de ces appareils est monté sur un support qui s'adapte sur un banc d'optique. L'ensemble est conçu de manière à pouvoir effectuer un réglage optique rapide et reproductible des différents appareils nécessaires à une mesure (Planche II).

Le compensateur de BABINETT donne directement la différence de marche δ des deux vibrations privilégiées qui se propagent dans la lame d'épaisseur e :

$$\delta = (n_{\gamma} - n_{\beta}) e \longrightarrow (n_{\gamma} - n_{\beta}) = \frac{\delta}{e}$$

L'analyseur elliptique donne leur différence de phase :

$$\varphi = \frac{2\pi (n_{\gamma} - n_{\beta}) e}{\lambda} \longrightarrow (n_{\gamma} - n_{\beta}) = \frac{\varphi}{2\pi} \cdot \frac{\lambda}{e}$$

Les mesures d'épaisseur sont effectuées au palmer ou avec un comparateur optique LEITZ qui permettent d'atteindre une précision de l'ordre de 1μ . Dans ces conditions, la précision des mesures au compensateur de BABINETT est de l'ordre de 10^{-2} . Elle atteint 10^{-4} avec le compensateur elliptique.

- Planche II -

Appareil de mesure de biréfringence

Cet appareil comporte un banc d'optique monté sur vis calantes. Ce banc possède un profil en U dont l'une des branches présente une extrémité de section trapézoïdale et l'autre une section rectangulaire. Ces régions servent de guide aux supports équipés des différentes parties du système optique.

Ce cliché donne une vue d'ensemble de l'appareil dans sa version destinée à la mesure des très faibles biréfringences.

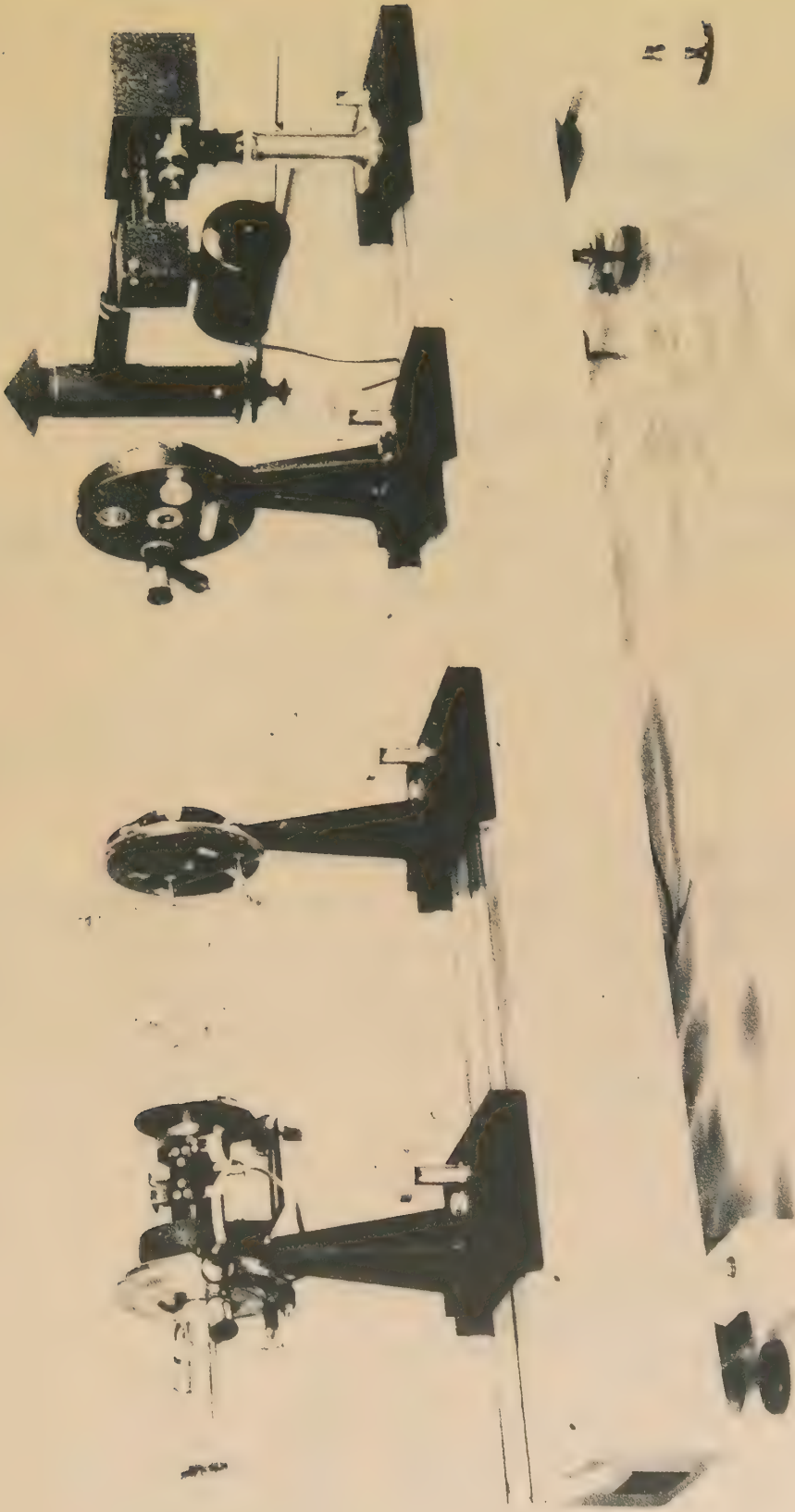
On reconnaît respectivement de droite à gauche :

1°) - La lampe à vapeur de mercure sur un bras orienté à 90° du banc d'optique; elle est suivie d'un monochromateur de Bruhat qui permet de recueillir la radiation verte $\lambda = 5461\text{\AA}$ suivant l'axe optique de l'appareil. On remarque, à la sortie du monochromateur de Bruhat, le dispositif permettant de passer instantanément de lumière monochromatique en lumière blanche et inversement à l'aide d'un prisme à réflexion totale.

2°) - Le prisme polariseur.

3°) - Le dispositif porte-échantillon muni d'une platine graduée avec vernier qui permet de repérer les lignes neutres de l'échantillon.

4°) - L'analyseur elliptique où l'on peut distinguer la lame quart d'onde escamotable et le dispositif servant à régler l'angle de pénombre.



- CHAPITRE V -

ETUDE DU RENDEMENT EN ORIENTATION PAR MESURE DE
BIREFRINGENCE

A - Généralités sur les conditions d'étirage.

Le rendement en orientation est fonction d'un ensemble de facteurs : état initial, température, vitesse, taux d'étirage, et vitesse de trempe.

L'influence de l'état initial du matériau est atténuée, comme il a été dit, en lui faisant subir un recuit avant étirage.

La vitesse et la température d'étirage ne constituent pas des variables indépendantes. En principe, il devrait être possible d'étirer le polystyrène dès sa température de transition vitreuse qui se situe à 95°C. L'expérience montre qu'il faudrait alors le déformer à une vitesse très lente pour éviter une rupture prématurée de l'échantillon. Le tableau suivant donne la vitesse d'étirage maximale qu'il convient d'utiliser pour une série de températures croissantes.

:Température:	Vitesse d'étirage:
: en °C :	: en %/minute :
: 99 :	: 2 :
: 103 :	: 10,3 :
: 104 :	: 51,6 :
: 108 :	: 259,2 :
: 109 :	: 1290 :

Il convient de remarquer que ces conditions limites correspondent à un taux d'étirage de l'ordre de 100%, et que les échantillons présentent alors un ensemble de fissures plus ou moins profondes qui les rendent impropres aux mesures (6) (13) (14).

B - Influence de la température.

On a opéré à vitesse constante (259%/mm) et étudié les variations de biréfringence en fonction du taux d'étirage pour des températures comprises entre 108°C et 150°C (Fig.4).

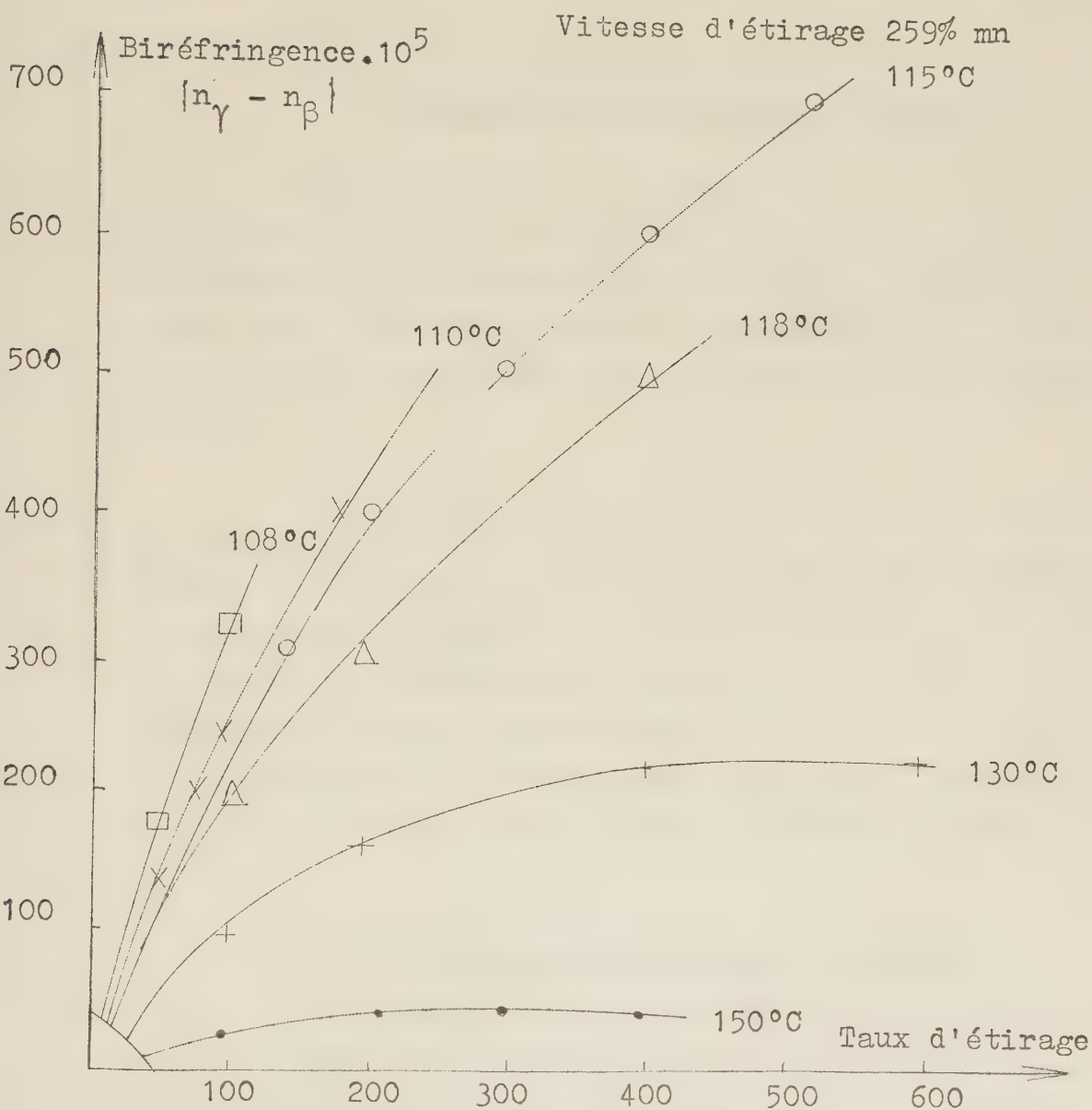
Au-dessous de 108°C, les échantillons deviennent impropres à la mesure.

Au-dessus de 150°C, le rendement en orientation est extrêmement faible. Les mesures à des températures supérieures ne présentent donc que peu d'intérêt.

Dans ces conditions, les mesures de biréfringence mettent en évidence une influence particulièrement nette de la température sur le rendement en orientation.

Le rendement en orientation est d'autant meilleur que la température est plus basse. Il semble cependant exister une relation entre la température et le taux maximal d'étirage. Ce dernier n'est évidemment pas très reproductible d'un essai à l'autre, mais on observe systématiquement une difficulté pour l'obtention des taux élevés, d'autant plus marquée que la température est plus basse. La température optimale compatible avec un taux élevé se situe vers 115°C.

Figure 4 - BIREFRINGENCE DU POLYSTYRENE AMORPHE EN
FONCTION DU TAUX D'ETIRAGE
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE



On note une variation très accusée de la biréfringence avec la température d'étirage.

Au-dessus de cette température, on note une diminution notable du rendement en orientation. Dès 130°C la courbe présente un palier mettant en évidence l'orientation maximale compatible avec les conditions d'expérience. A 150°C , le rendement en orientation est très faible. Le phénomène de saturation se situe dès 200% d'étirage.

C - Influence de la vitesse d'étirage

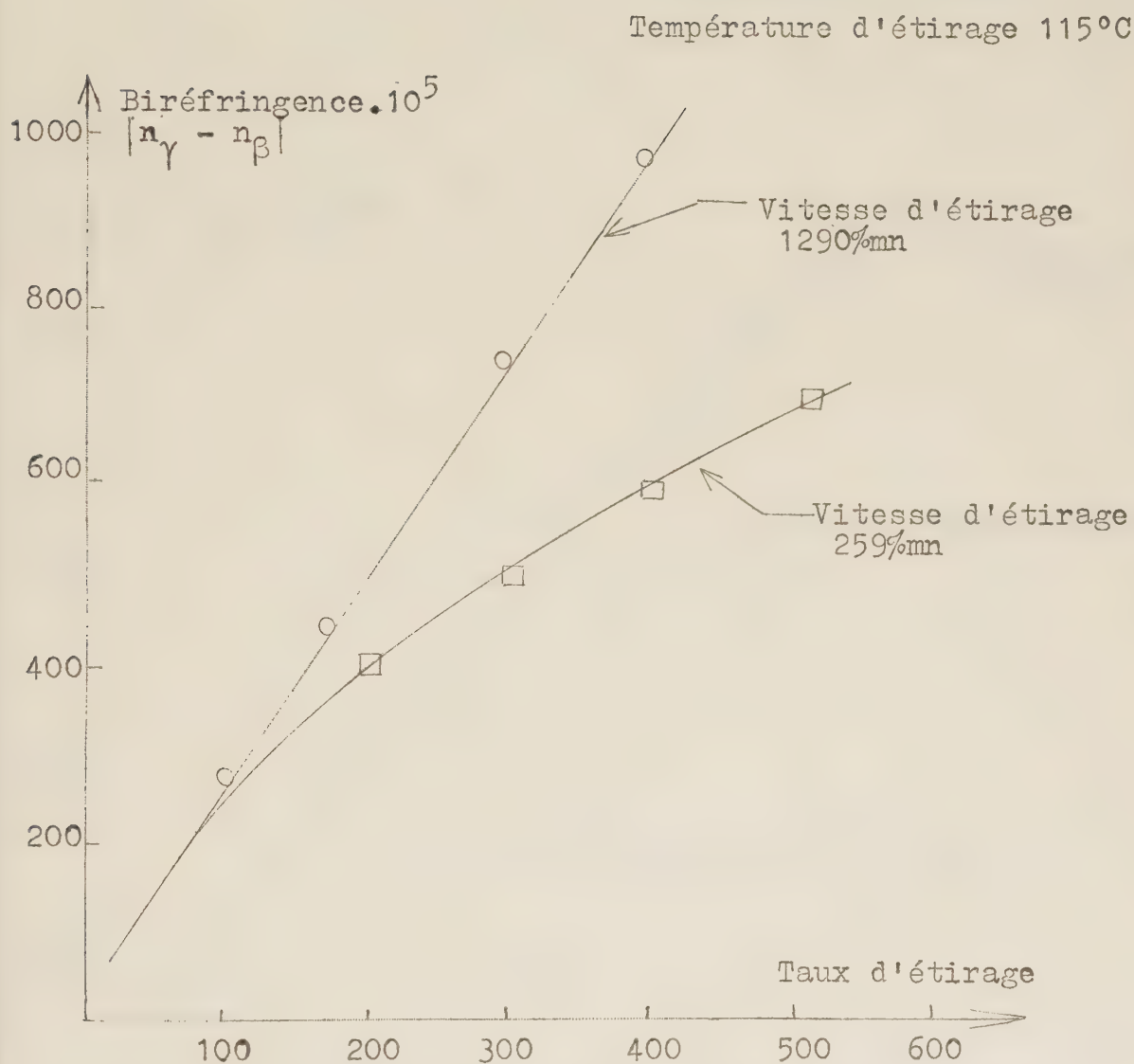
Les variations de biréfringence ont été suivies en fonction du taux d'étirage pour deux vitesses : 259 et 1290%/mn, à la température de 115°C . La vitesse d'étirage a une influence marquée : le rendement en orientation est d'autant plus élevé que la vitesse est plus grande (Fig.5).

Cette expérience a été répétée pour trois vitesses d'étirage : 259, 1290 et 6336%/mn à la température de 118°C . Le rendement en orientation manifeste encore un accroissement sensible lorsque la vitesse passe de 259 à 1290%/mn ; cependant cet accroissement semble moins rapide aux vitesses supérieures. En effet le rendement en orientation s'améliore, mais assez peu, lorsque la vitesse d'étirage passe de 1290 à 6336%/mn. (Fig.6).

D - Influence des conditions de trempe

La trempe des échantillons peut avoir une grande influence sur les échantillons suivant les conditions dans lesquelles elle est effectuée. Certains auteurs (15) utilisent une température de trempe de 50°C dans le cas de crins dont le diamètre est de l'ordre de 1 mm. Nous verrons cependant que les configurations moléculaires

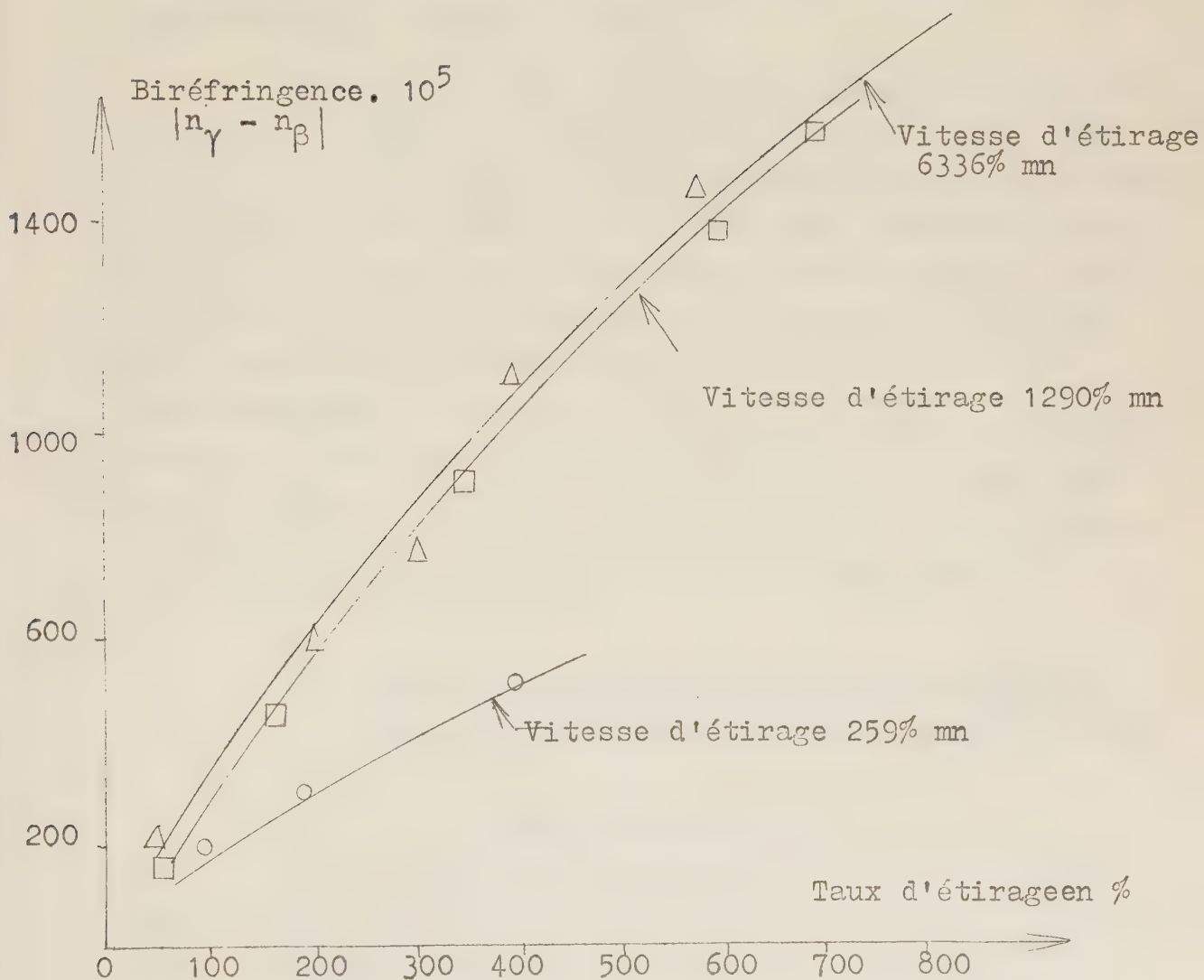
Fig. 5 - BIREFRINGENCE DU POLYSTYRÈNE AMORPHE
EN FONCTION DU TAUX D'ÉTIRAGE
INFLUENCE DE LA VITESSE D'ÉTIRAGE



On note une évolution marquée de la biréfringence
 avec la vitesse d'étirage.

- Figure 6 - BIRÉFRINGENCE DU POLYSTYRÈNE AMORPHE EN
FONCTION DU TAUX D'ÉTIRAGE
INFLUENCE DE LA VITESSE D'ÉTIRAGE

Température d'étirage 118°C



L'évolution du rendement en orientation semble moins rapide aux vitesses très élevées.

peuvent évoluer à une température inférieure à la température de transition vitreuse dans un matériau fortement orienté. Aussi la température de 25°C utilisée paraît-elle offrir davantage de sécurité.

La vitesse à laquelle l'échantillon atteint la température de trempe est également déterminante. Cependant, l'efficacité du système de trempe utilisé a pu être appréciée de la manière suivante :

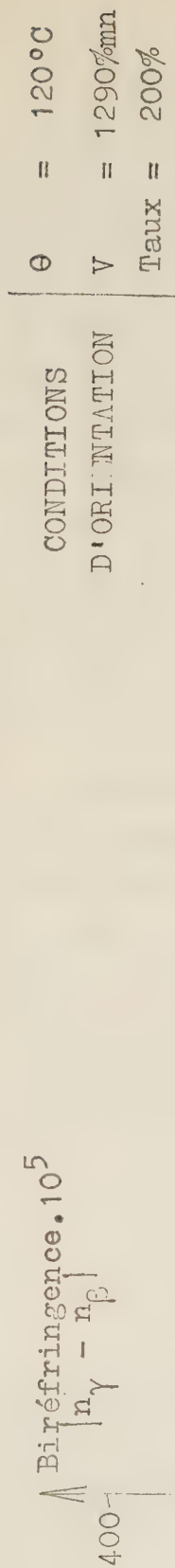
Une série d'échantillons ont été étirés à la température de 120°C, à la vitesse de 1290%/mn et d'un taux de 200%. Au lieu d'être refroidis immédiatement après étirage, ces essais ont séjourné pendant des temps croissants dans la cuve à la température d'étirage et sous tension, avant de subir l'opération de trempe. Les mesures de biréfringence montrent que le rendement en orientation décroît assez rapidement lorsque le séjour à la température d'étirage se prolonge. Cependant l'extrapolation de la courbe pour un temps de séjour nul fournit une valeur très peu différente de la valeur obtenue pratiquement sur un échantillon refroidi immédiatement après étirage (Fig.7).

E - Influence du rendement en orientation sur quelques propriétés physiques du polystyrène

1°) - Propriétés optiques

La différence ($n_\gamma - n_\beta$) des indices situés dans le plan du film évolue avec le rendement en orientation. Mais il est également possible de déterminer les biréfringences ($n_\gamma - n_\alpha$) et ($n_\alpha - n_\beta$) par la méthode de SPENCE (16).

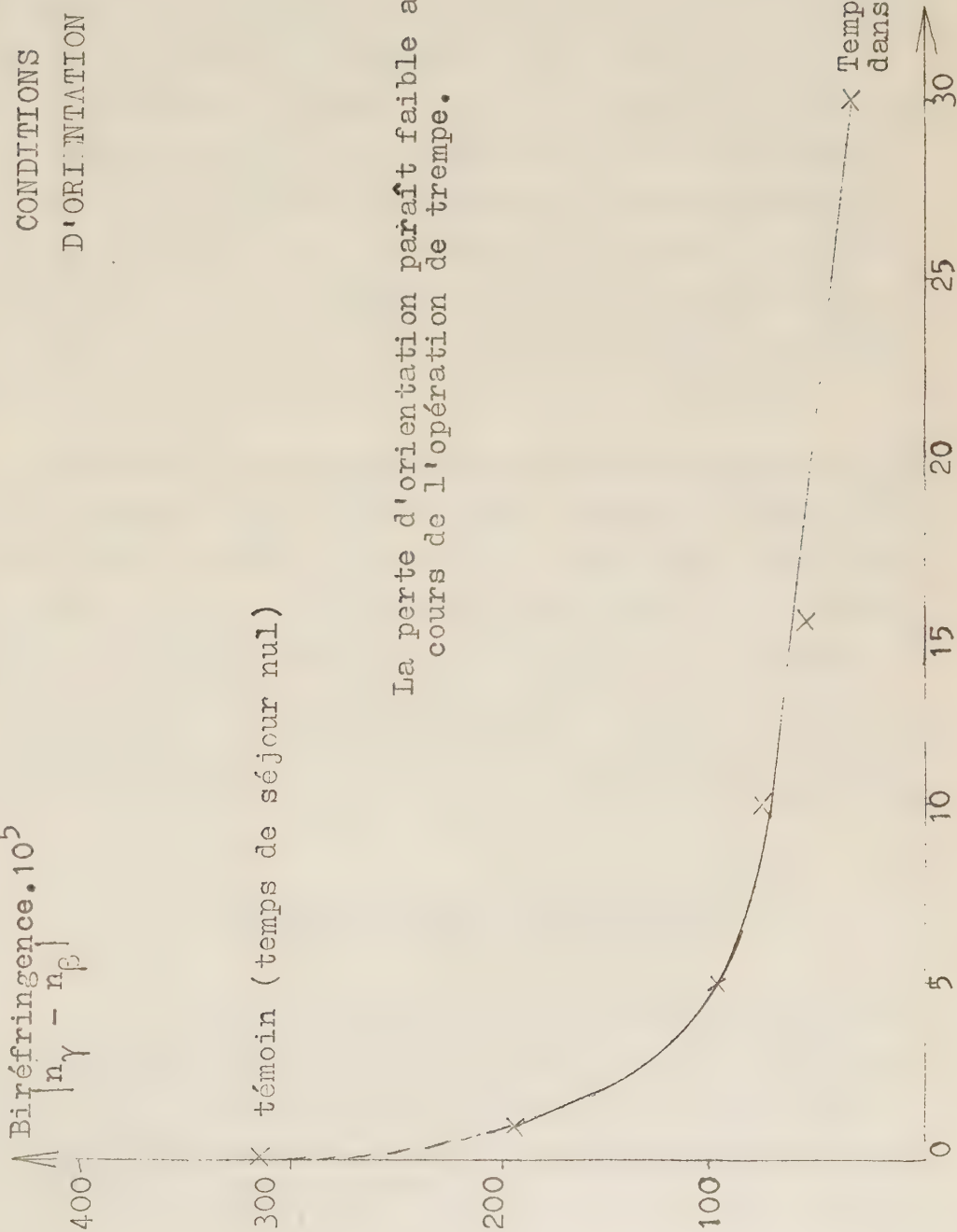
Figure 7 - PERTE D'ORIENTATION EN FONCTION DU TEMPS DE SEJOUR A LA TEMPERATURE D'ETIRAGE



300 X témoin (temps de séjour nul)

La perte d'orientation paraît faible au cours de l'opération de trempe.

X Temps d'immersion dans l'huile en mm

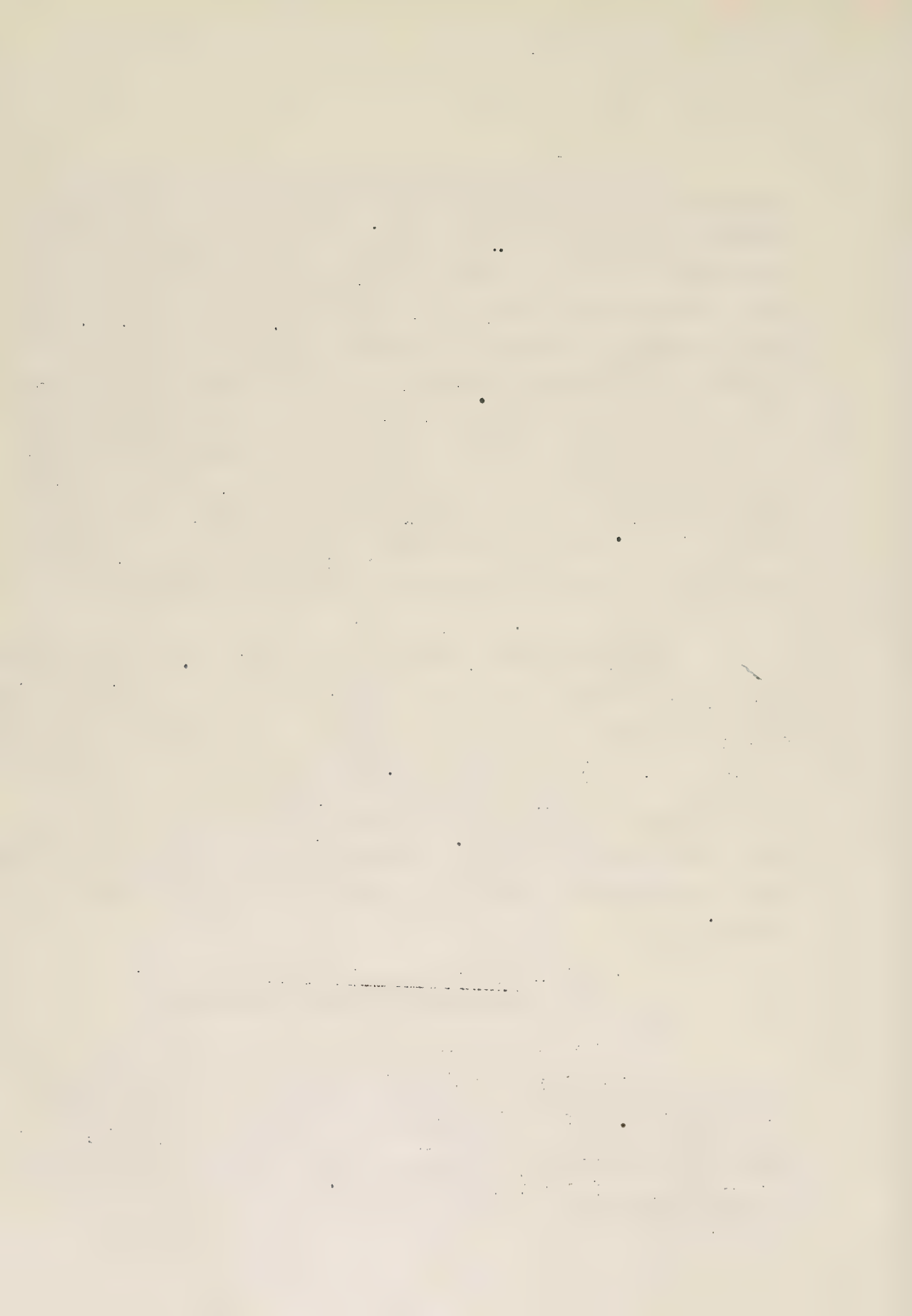


Un porte-échantillon approprié à ce genre de détermination fait partie de l'appareil de mesure de la biréfringence qui a été décrit. Il permet de placer l'un des axes de l'ellipsoïde des indices du film, OZ par exemple, en position verticale et d'incliner le plan du film par rapport au faisceau incident (Fig. 2B et Fig.8). L'angle du faisceau incident et de la normale au plan du film est désigné par θ . Les valeurs de la biréfringence de l'échantillon sous des incidences θ croissantes portées sur un diagramme en fonction de $(1 - \cos^2 \theta)$ s'alignent et donnent par extrapolation à $\theta = \frac{\pi}{2}$, la valeur de $(n_\gamma - n_\alpha)$. On peut de même rechercher $(n_\alpha - n_\beta)$ par rotation de l'axe n_β situé en position verticale.

L'examen d'un échantillon brut d'extrusion montre que la différence $(n_\gamma - n_\beta)$ est très faible. L'échantillon est sensiblement uniaxe, n_α étant le plus grand des trois indices. Dans le cas d'un échantillon orienté, la différence $(n_\gamma - n_\beta)$ est négative. Pour les taux d'orientation élevés, $(n_\alpha - n_\beta)$ est faible. Les indices n_α et n_β sont pratiquement égaux. L'échantillon de polystyrène étiré est sensiblement uniaxe, n_γ étant le plus petit des 3 indices.

2°) - Propriétés visco-élastiques.

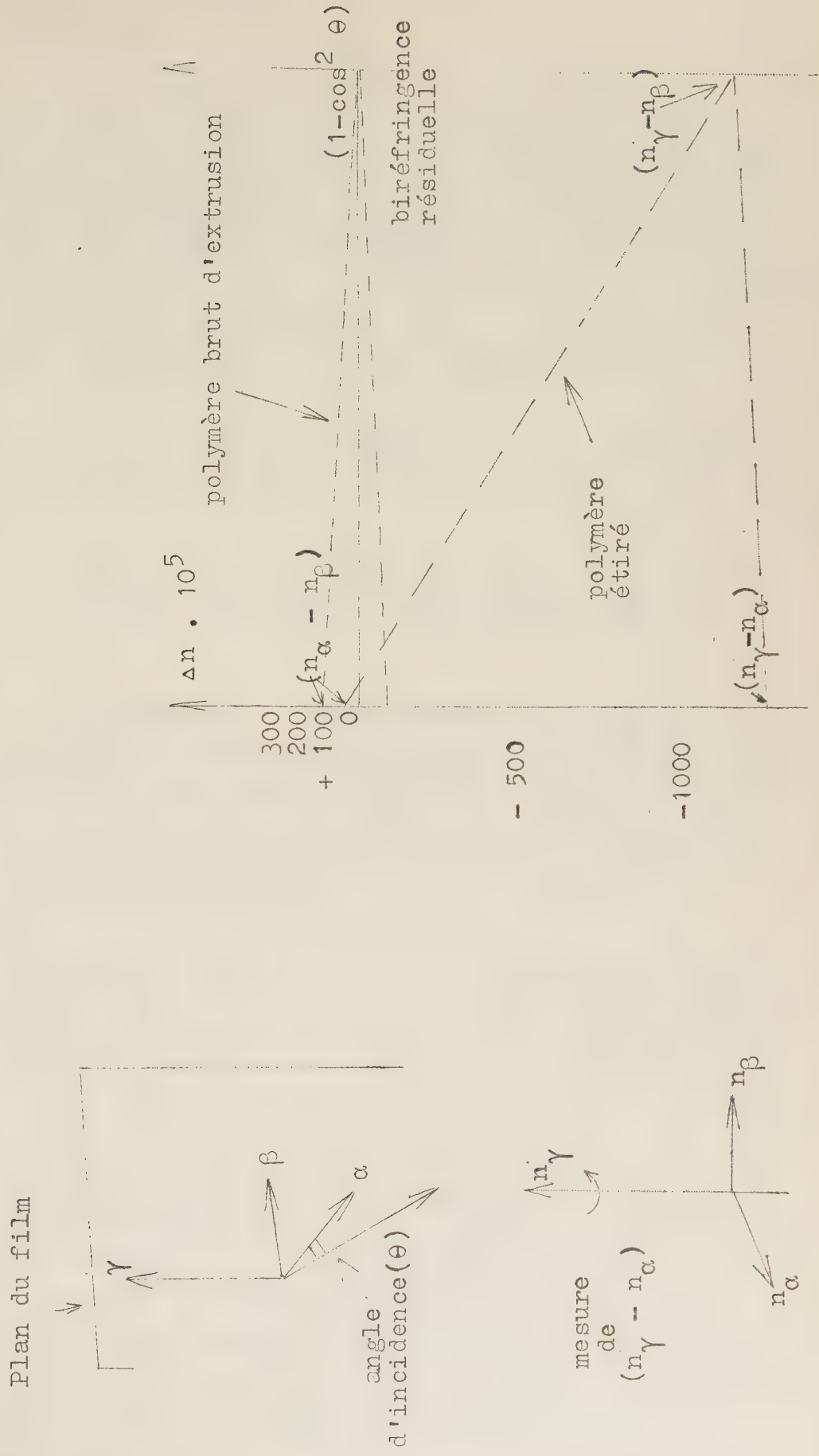
Les variations de biréfringence sont liées à des modifications profondes dans la structure interne du matériau. Ces changements de structure se reflètent dans les propriétés visco-élastiques, notamment le module d'Young dynamique (6) (13) (17).



- Figure 8 -

COMPARAISON DES BIREFRINGENCES

$(n_\alpha - n_\beta, n_\gamma - n_\alpha, n_\gamma - n_\beta)$ selon la méthode de SPENCE



D'une façon générale la variation du module d'Young dynamique (1) en fonction du taux d'étirage est d'abord très rapide jusqu'à des taux de l'ordre de 100 à 150%, puis croît seulement légèrement au-delà ou même garde, dans certains cas, une valeur pratiquement constante.

La valeur numérique du module dépend pour un taux donné de la température et de la vitesse d'étirage.

A vitesse constante (Fig.9) le module pour un taux donné est d'autant plus élevé que la température d'étirage est plus basse.

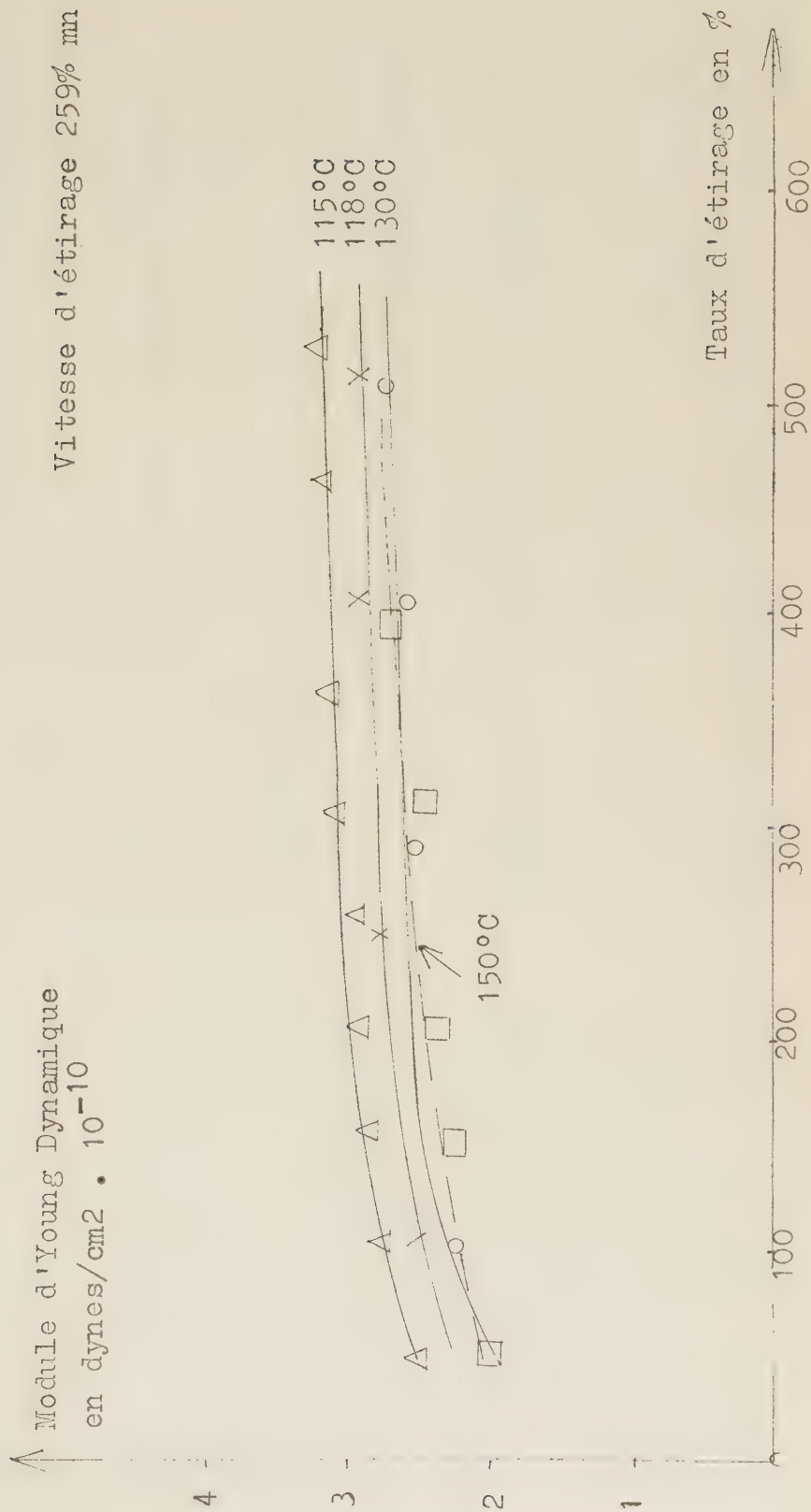
A température constante, le module pour un taux donné est d'autant plus élevé que la vitesse est plus grande (Fig.10).

Il ressort de l'ensemble de cette étude que le maximum du module d'Young dynamique se situe aux environs de $3,8 \cdot 10^{10}$ dynes/cm² pour la gamme des vitesses et des températures citées. Cette valeur représente sensiblement un gain de 100% par rapport à celle du module d'Young du polystyrène brut d'extrusion.

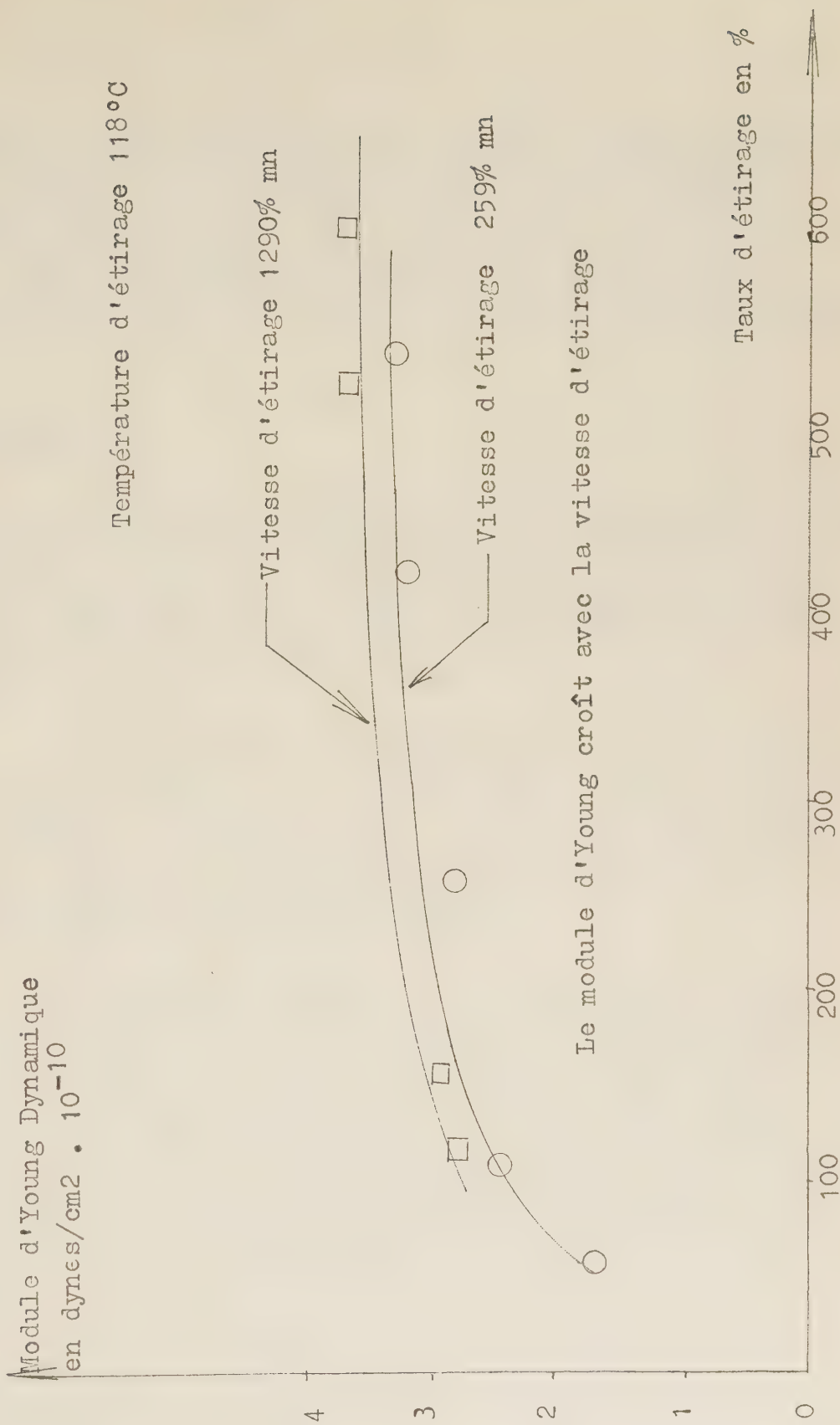
Qualitativement, le module d'Young et la biréfringence évoluent dans le même sens. Néanmoins, les variations de la biréfringence avec la vitesse et la température sont beaucoup plus accusées que les variations de module (15).

Pour une vitesse d'étirage de 259%/mn, on observe la valeur la plus élevée du module à 115°C. En dessous de cette température, on ne gagne pas sensiblement sur le module alors que la biréfringence continue à croître. Au-dessus de 115°C, les variations du module sont beaucoup moins accusées que celles de la biréfringence et l'on observe même qu'à 150°C, l'évolution du module en fonction du taux d'étirage est pratiquement

- Figure 9 - EVOLUTION DU MODULE DYNAMIQUE DU POLYSTYRENE-INFLUENCE DE LA TEMPERATURE



- Figure 10 - EVOLUTION DU MODULE DU POLYSTYRENE-INFLUENCE DE LA VITESSE D'ETIRAGE



identique à celle observable à 130°C alors que la biréfringence indique une différence considérable de rendement en orientation entre ces deux températures. Une amélioration du module d'Young par étirage n'est donc pas nécessairement liée à un très bon rendement en orientation.

CONCLUSIONS. -

L'évolution du rendement en orientation dans le polystyrène amorphe en fonction de la température, de la vitesse et du taux d'étirage a été étudiée au moyen d'une machine spécialement conçue pour faire varier chacun de ces facteurs dans de larges limites.

Les variations du rendement en orientation ont été suivies en mesurant la biréfringence du matériau étiré. Cette méthode est apparue comme étant la mieux appropriée car elle permet de caractériser l'anisotropie de l'édifice moléculaire en une seule mesure.

L'orientation modifie les propriétés mécaniques du matériau. Le module d'Young dynamique du polystyrène brut d'extrusion et recuit est de l'ordre de $1,7 \cdot 10^{10}$ dynes/cm². Sa valeur passe à $3,8 \cdot 10^{10}$ dynes/cm² dans la direction de traction après étirage. Ces variations sont moins accusées que celles de la biréfringence qui constitue la méthode la plus sensible de détermination de l'orientation.

- SECONDE PARTIE -

ESSAI D'INTERPRETATION MOLECULAIRE DE L'ORIENTATION
ET DE LA BIRREFRINGENCE DANS LE POLYSTYRENE

x
x x

- INTRODUCTION -

Pour interpréter les phénomènes d'orientation dans le polystyrène amorphe, il convient de mettre en relief certaines caractéristiques de ce matériau.

Du point de vue structural, il se compose de chaînes linéaires formées d'un enchaînement de motifs styrène et dont les interactions se limitent aux forces de liaisons secondaires assurant la cohésion de l'édifice moléculaire.

En tant que tel, le polystyrène se manifeste comme un matériau visco-élastique typique où les relations déformation-contrainte sont des fonctions du temps et de la température. Ce comportement s'interprète dans le cadre des théories classiques de la visco-élasticité étayées sur l'utilisation de modèles mécaniques tels que ceux de VOIGT et MAXWELL.

Dans ce comportement, il est un aspect qui retiendra plus particulièrement notre attention. Il s'agit de la haute élasticité manifestée par un milieu visco-élastique tel que le polystyrène au-delà de sa température de transition. D'après les théories de la haute élasticité, ce phénomène est lié à la présence de chaînes linéaires très longues et se trouve en rapport étroit avec leur configuration statistique. L'orientation par étirage, et la biréfringence qui en résulte, peuvent s'interpréter comme un écart à la configuration la plus probable des

chaînes, sous l'effet d'une tension, d'origine mécanique dans le cas particulier de l'étirage.

Si donc on entrevoit une possibilité de rendre compte des phénomènes d'orientation et de biréfringence d'après les théories de la haute élasticité, il convient d'en rechercher les possibilités et les limites dans le cadre des théories de la visco-élasticité, qui rendent compte d'une manière plus générale du comportement du matériau.

- CHAPITRE I -

ORIENTATION ET COMPORTEMENT VISCO-ELASTIQUE DU POLYSTYRENE

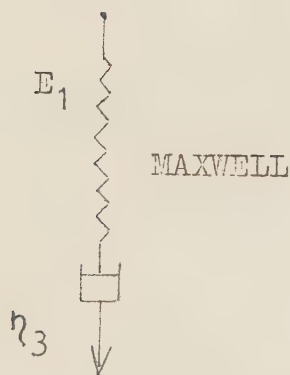
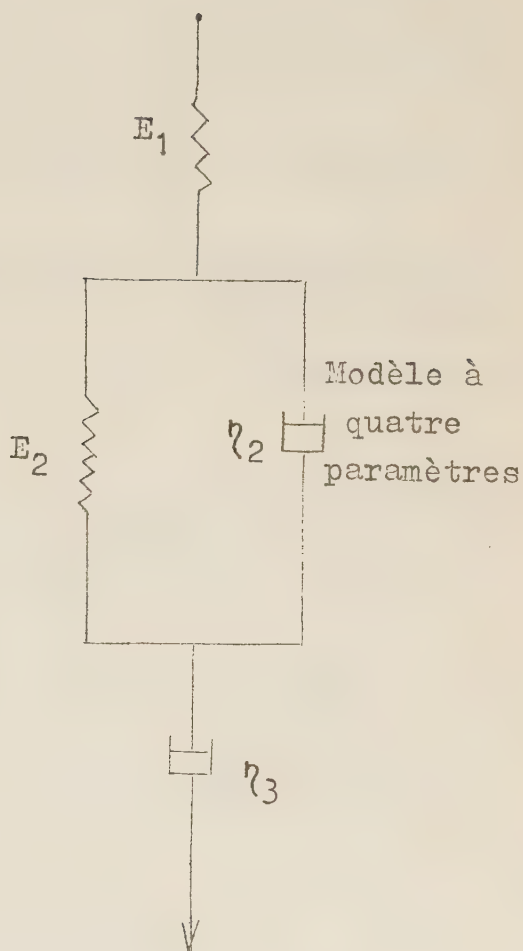
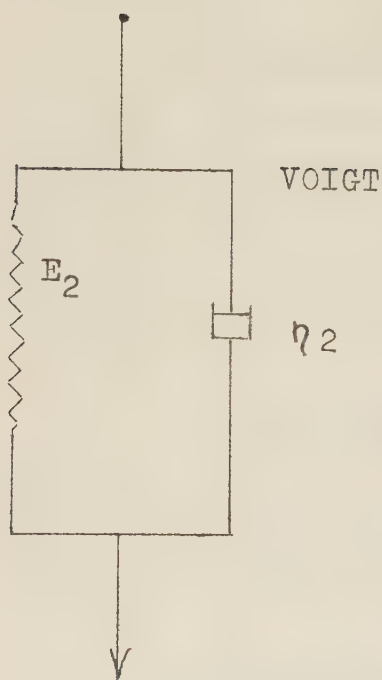
- GENERALITES -

Les théories de la visco-élasticité fournissent une représentation qualitative mais imagée et commode du mécanisme de l'orientation dans les milieux visco-élastiques tels que les polymères amorphes et notamment le polystyrène.

Il est bien connu (3) que l'on peut décrire le comportement d'un milieu viscoélastique en fonction du temps et de la température par analogie avec un modèle mécanique. On choisira dans le cas de l'orientation une combinaison d'un modèle de VOIGT et d'un modèle de MAXWELL suivant le schéma de la figure 11.

- Figure 11 - MECANISME DE L'ORIENTATION DANS LES
POLYMERES AMORPHES

Combinaison des modèles de VOIGT et de MAXWELL



Un modèle à quatre paramètres permet une explication simplifiée mais commode du mécanisme de l'orientation.

Soumettons ce modèle à une contrainte S :

Le mécanisme de module (E_1) figuré par un ressort, représente l'élasticité instantanée du matériau.

Le mécanisme (E_2, η_2) constitué d'un ressort et d'un amortisseur en parallèle décrit le déroulement des chaînes en fonction du temps dans la direction de la contrainte. Il correspond au phénomène d'élasticité retardée auquel on peut associer le temps de retard :

$\tau = \frac{\eta_2}{E_2}$. Ce phénomène est à l'origine de l'orientation.

Le mécanisme (η_3) caractérise l'écoulement visqueux du matériau. Il caractérise le glissement des chaînes les unes par rapport aux autres sous l'effet de la contrainte appliquée.

La déformation totale γ qui résulte de la contrainte S est la somme des déformations partielles $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ dues respectivement à chacun de ces mécanismes.

γ_1 est instantanée. Son amplitude est $\frac{S}{E_1}$

γ_2 est une déformation retardée. Elle a pour expression en fonction du temps :

$$\gamma_2 = \frac{S}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \text{ où } \tau = \frac{\eta_2}{E_2}$$

γ_3 est une fonction linéaire du temps :

$$\gamma_3 = \frac{S}{\eta_3} \cdot t$$

A - Influence de la température sur le rendement en orientation.

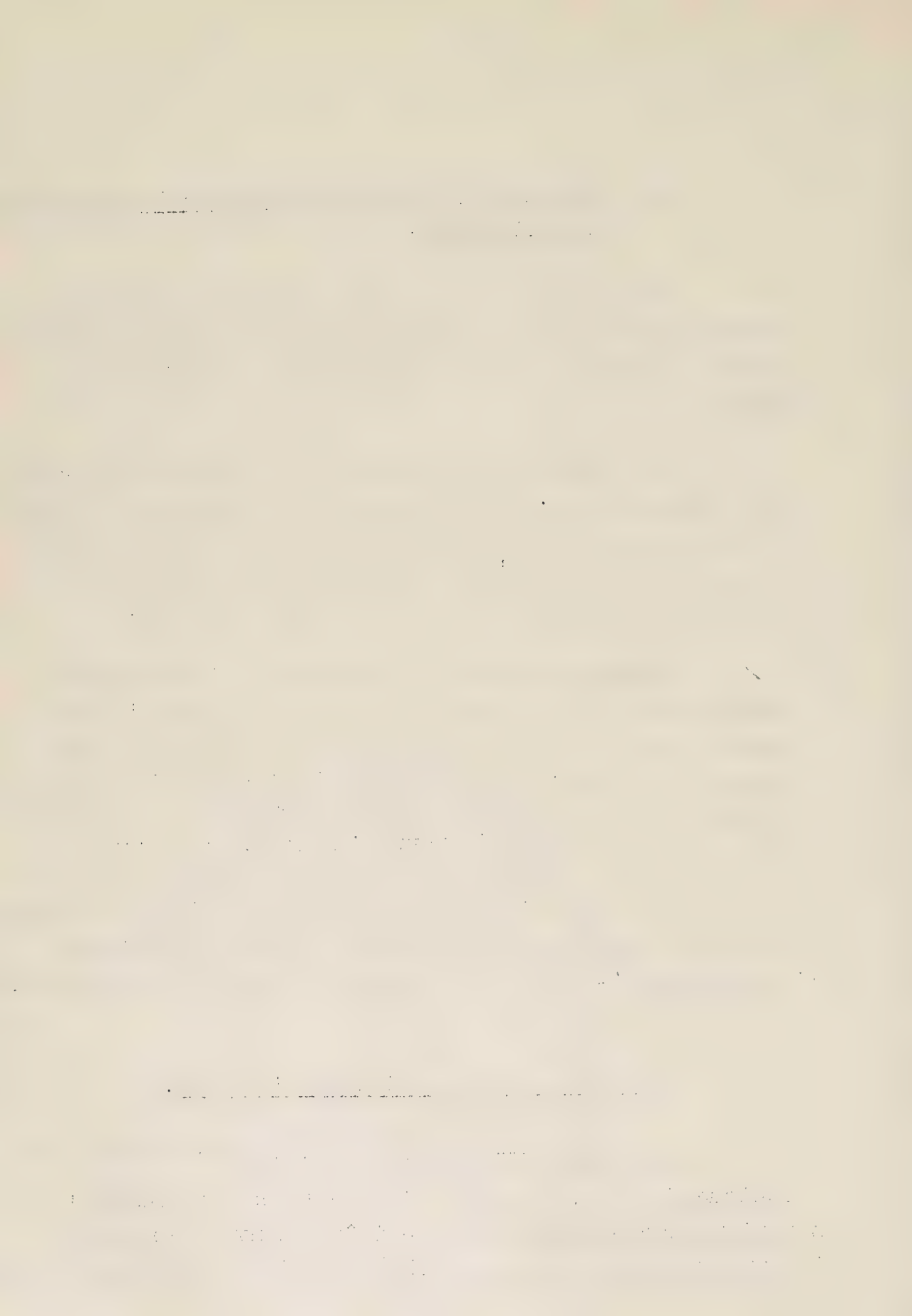
Il est maintenant aisé de rendre compte d'une manière qualitative de l'évolution du rendement en orientation en fonction de la température à l'aide de ce modèle.

Aux basses températures, les viscosités η_2 et η_3 sont considérables. Les mécanismes correspondant n'interviennent pas. Il est alors impossible d'étirer le matériau, tout au moins d'un taux élevé, sans provoquer la rupture. Son comportement est purement élastique.

Lorsqu'on élève la température, l'expérience montre que les viscosités η_2 et η_3 diminuent d'une manière telle qu'il est possible de trouver une température pour laquelle le rendement en orientation est optimal. Au-delà de cette température critique, le mécanisme de l'écoulement visqueux l'emporte. Les courbes du rendement en orientation mesuré par biréfringence en fonction du taux et de la température (Fig.4) manifestent alors très rapidement un palier; ce rendement devient sensiblement nul si l'on continue d'élever la température.

B - Influence de la vitesse d'étirage.

La quantité $\frac{\eta_2}{E_2}$ définit le temps de retard τ du mécanisme E_2 , η_2 . Mais on sait que le comportement d'un matériau visco-élastique ne peut être convenablement interprété qu'en faisant appel à une distribution de temps



de retard $J(\tau)$. La réponse de ce matériau dépend alors de l'échelle de temps avec laquelle on le sollicite. Il est clair qu'aux faibles vitesses d'étirage, les mécanismes dont le temps de retard est faible sont susceptibles de se relaxer au cours même de l'opération d'étirage (Fig.5)

Si l'on cherche à solliciter les mécanismes de temps de retard très faible par une vitesse d'étirage élevée, il est possible d'observer une saturation du rendement en orientation, car les mécanismes correspondants peuvent se relaxer avant même d'avoir subi l'opération de la trempe. (Fig.6)

C - Relations contrainte-déformation-biréfringence

En photoélasticité classique, on se place le plus généralement dans un domaine de température et de contrainte où le seul mécanisme E_1 entre en jeu. Dans ce cas, les déformations demeurent proportionnelles aux contraintes. Les axes de l'ellipsoïde des indices du milieu devenu biréfringent coïncident avec les directions de tensions principales. On peut alors vérifier que la différence de marche entre deux ondes électromagnétiques qui se propagent dans un tel matériau et dont les directions de vibrations coïncident avec les axes de l'ellipsoïde des indices est proportionnelle à la différence des contraintes ou des déformations selon ces axes.

Les faits deviennent plus compliqués lorsqu'apparaissent les phénomènes d'élasticité retardée.

La déformation n'est plus seulement proportionnelle à la contrainte. Elle est également une fonction du temps, la déformation γ_2 tendant vers sa valeur asymptotique $\frac{S}{E_2}$ comme on l'a vu. A supposer que l'on puisse superposer les déformations γ_1 et γ_2 pures, il apparaît des relations plus compliquées entre la déformation résultante, la contrainte appliquée et la biréfringence. En effet les mécanismes moléculaires qui aboutissent aux déformations γ_1 et γ_2 sont totalement différents. Les théories de la haute élasticité, responsable de γ_2 , montrent que la biréfringence qui résulte d'un tel mécanisme est une fonction assez complexe de la déformation.

Cependant, il en est exceptionnellement ainsi dans le polystyrène amorphe où le processus γ_3 entre en jeu progressivement en fonction du temps et de la température. Il apparaît comme un phénomène parasite qui exclut toute relation rigoureuse entre biréfringence, contrainte et déformation. Dans les expériences de photoélasticité, on cherche à s'affranchir de ce fait par le choix du matériau et de la température d'expérience.

On voit ainsi que ce qui apparaît comme l'exception dans les expériences de photoélasticité, doit être au contraire considéré comme la règle au cours des expériences d'orientation dans un matériau viscoélastique.

En effet la nécessité où l'on se trouve d'opérer au-delà de la température de transition et d'imposer de très grandes déformations ne permet pas de réduire l'influence de l'écoulement visqueux. Cette influence est

d'autant plus complexe qu'elle varie manifestement avec les conditions d'orientation, mais dans des proportions qu'il est difficile de mesurer avec précision.

Ainsi, s'il est possible d'interpréter, comme on va le voir, les phénomènes d'orientation et de biréfringence dans le domaine des polymères amorphes grâce aux théories de la haute élasticité, on devine que les résultats obtenus vont se trouver limités de par la nature même du matériau.

Remarquons enfin qu'il ne subsiste aucune relation significative entre la biréfringence et la contrainte comme en photoélasticité. Dans ce cas le système de contraintes qui se manifeste dans le matériau résulte du système de forces appliquées. Une éprouvette, après avoir subi le traitement d'orientation, est libérée de toutes contraintes au sens strict. On est donc conduit à admettre que le traitement d'orientation introduit dans le matériau un système de contraintes internes qui résulte directement du déroulement des chaînes à la faveur de l'élévation de température. Les chaînes écartées de leurs configurations statistiques moyennes tendraient à revenir sur elles-mêmes si la possibilité leur en était offerte. Il se crée ainsi un équilibre entre les forces de rappel élastiques et les forces de cohésion induites par la trempe. Nous reviendrons sur ce point qui semble constituer un aspect important du comportement des matériaux amorphes orientés.

- CHAPITRE II -

ORIENTATION - BIREFRINGENCE et HAUTE ELASTICITE DU

POLYSTYRENE

- GENERALITES -

Les premières observations sur l'apparition du phénomène de biréfringence dans certains matériaux soumis à un système de contraintes remontent à BREWSTER en 1816. Ce phénomène peut être observé avec le verre et certaines substances transparentes telles que le polyméthacrylate de méthyle et le polystyrène notamment au-dessous de leur température de transition vitreuse. Ce domaine est celui de la photoélasticité dont le mécanisme repose sur les déformations moléculaires au niveau des liaisons de valence. Cependant, l'étude de la biréfringence liée à l'orientation des chaînes moléculaires au-delà de la température de transition est relativement récente. Elle est liée en effet au phénomène de haute élasticité dont l'interprétation remonte seulement à quelques années. Comme le rôle fondamental de la structure de l'édifice moléculaire dans les phénomènes de haute élasticité n'est apparu que peu à peu, il en est résulté quelque confusion dans l'étude de certains matériaux dont le comportement rappelle, dans certaines conditions, celui des élastomères (18).

Les travaux de KUHN et GRÜN ont marqué une étape essentielle dans l'interprétation du phénomène de biréfrin-

gence lié à l'orientation et à la haute élasticité. Un rappel de leur théorie permettra de préciser dans quelle mesure elle peut s'appliquer à l'étude des polymères amorphes à chaînes linéaires.

A - Théorie statistique de KUHN et GRÜN (19)

La méthode adoptée par ces auteurs pour lier les phénomènes de biréfringence et d'orientation consiste à déterminer les configurations les plus probables des motifs structuraux d'une chaîne dont les extrémités présentent une distance r . La fonction de distribution correspondante permet alors de calculer l'anisotropie de polarisabilité de cette chaîne en fonction de r , c'est-à-dire en fonction de la déformation de la chaîne.

La détermination de l'anisotropie de polarisabilité au niveau macroscopique est résolue par KUHN et GRÜN en supposant que les déformations du réseau de macromolécules affectent, suivant une loi très simple, la direction et la longueur de chaque vecteur $\vec{r}$.

L'anisotropie de polarisabilité permet de remonter à la biréfringence par la formule de LORENZ-LORENTZ. Il apparaîtrait que la biréfringence puisse ainsi constituer une mesure de l'orientation.

1°) - Configurations statistiques d'une chaîne isolée.

Pour parvenir aux résultats cherchés, on doit tout d'abord remplacer la chaîne réelle par une suite d'éléments statistiques composés d'un certain nombre de motifs structuraux. En appelant Z et S le nombre de

motifs de la chaîne et de l'élément statistique, le nombre d'éléments statistiques est alors $Z/S = N$. Le nombre S doit être choisi de telle manière que le nombre des directions possibles pour cet élément statistique soit indépendant des directions de ses voisins. S dépend donc étroitement du caractère de rigidité des liaisons entre les motifs. On désignera par A la longueur d'un tel élément statistique.

Supposons que la chaîne ait son origine au point O et son extrémité fixée au point d'ordonnée $OZ = h$ (Fig.12). L'orientation de chaque élément statistique est déterminée par les angles θ et φ (Fig.13). Le problème consiste à calculer la fonction de distribution donnant la probabilité de voir un élément orienté suivant les angles θ, φ .

Il revient au même de calculer, dans les conditions ci-dessus, le nombre d'éléments statistiques dont les directions sont comprises entre θ et $(\theta + d\theta)$, φ et $(\varphi + d\varphi)$.

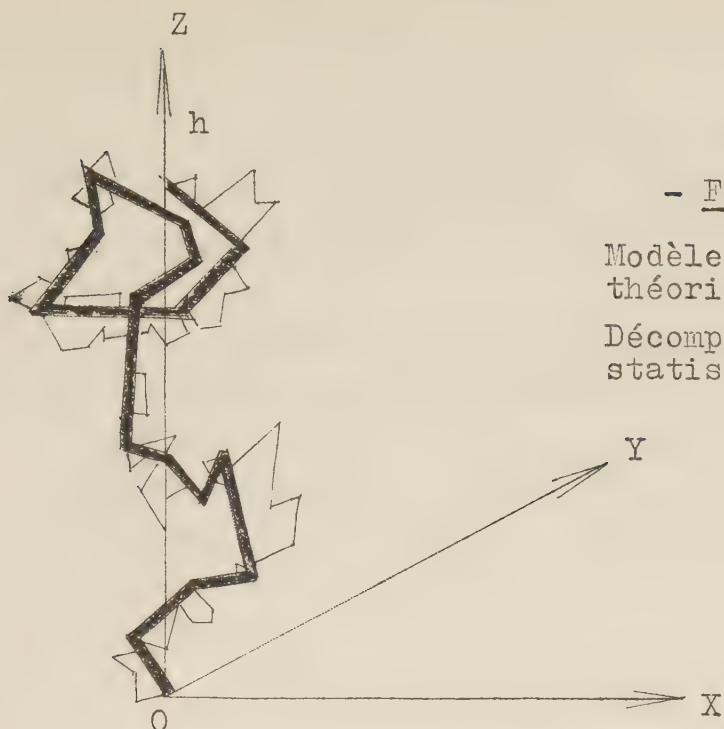
Supposons que la chaîne soit fixée au seul point O . Dans ce cas, toutes les directions θ deviennent possibles. Le nombre d'éléments statistiques qui font avec OZ un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$, est donné par la relation :

$$dN_{\theta, \theta+d\theta} = \frac{N}{4\pi} \sin \theta \, d\varphi \, d\theta$$

$$\varphi, \varphi+d\varphi$$

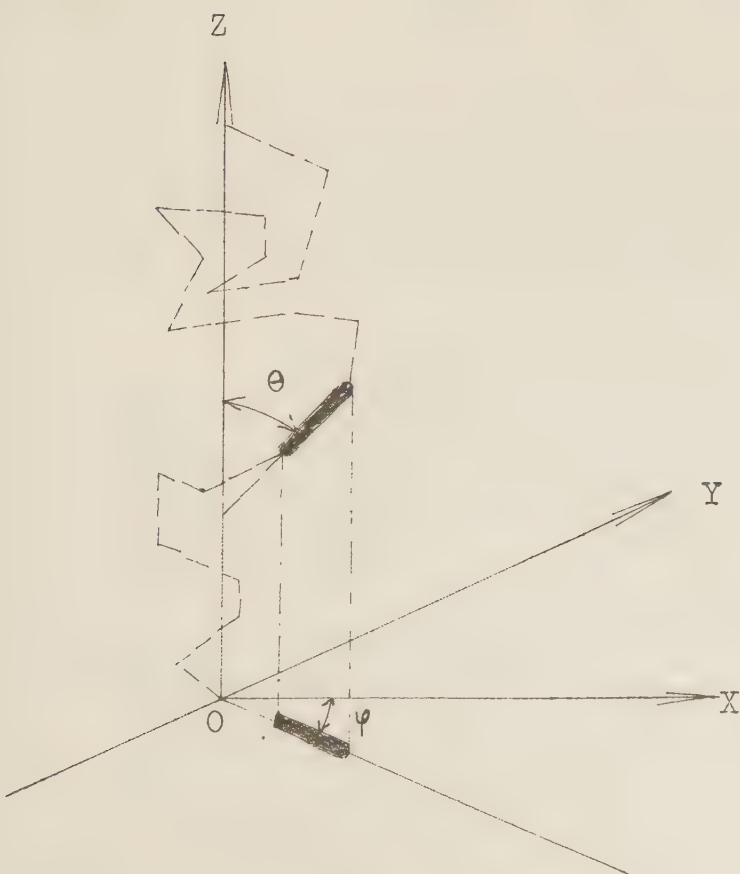
Soit encore, puisque $0 < \varphi < 2\pi$ par suite de la symétrie de révolution

$$dN_{\theta, \theta+d\theta} = \frac{N}{2} \sin \theta \, d\theta$$



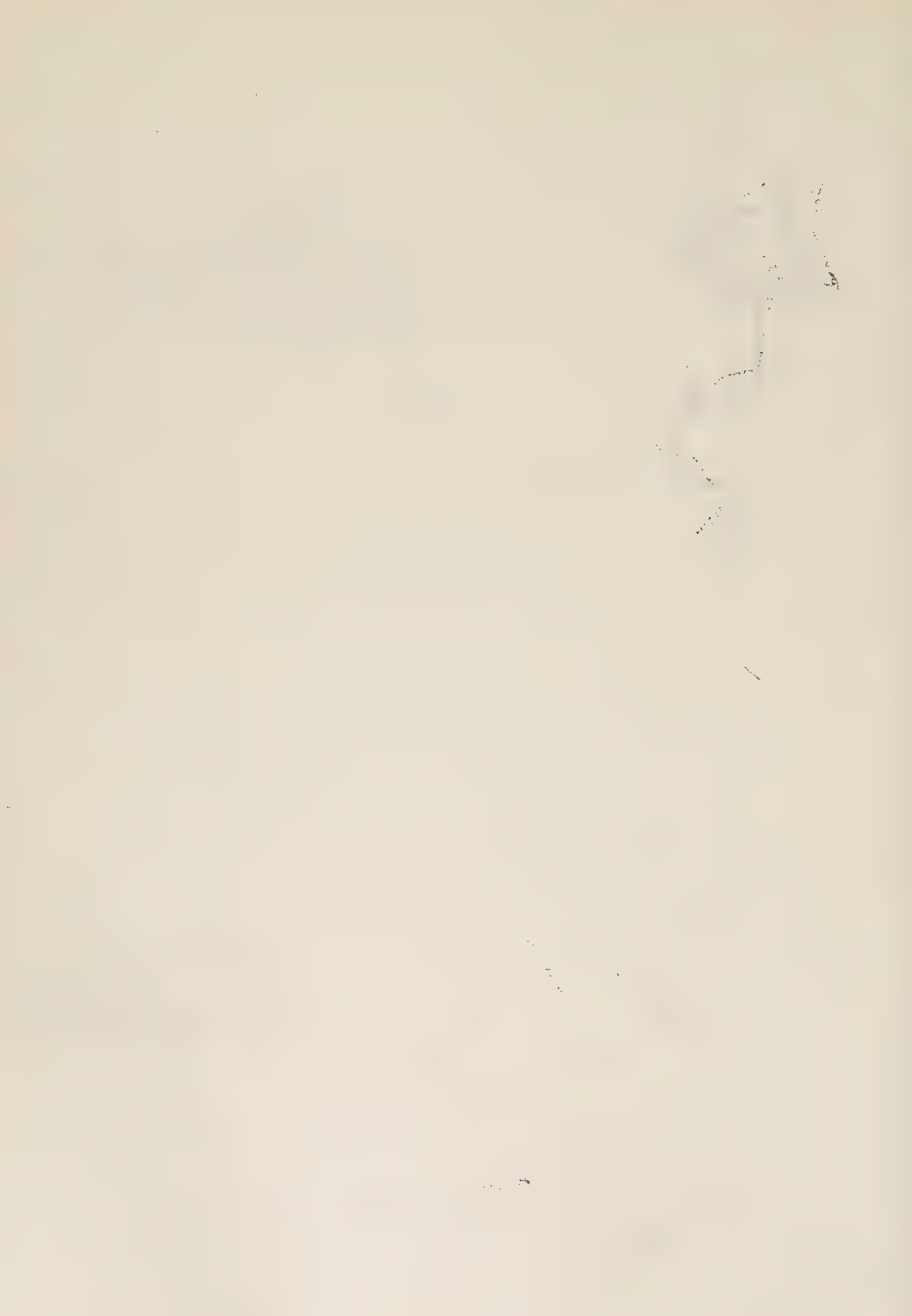
- Figure 12 -

Modèle moléculaire de la
théorie de KUHN et GRÜN
Décomposition en éléments
statistiques



- Figure 13 -

Coordonnées angulaires
d'un élément statisti-
que



La quantité $\frac{1}{2} \sin \theta d\theta$ représente alors la probabilité pour que l'angle d'un élément statistique avec OZ soit compris entre θ et $\theta + d\theta$.

Divisons alors le domaine angulaire θ en un nombre arbitraire de petits domaines $\Delta\theta_1, \Delta\theta_2, \dots, \Delta\theta_i, \dots, \Delta\theta_j$ et soit $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_j$ le nombre d'éléments statistiques dont les directions sont situées dans ces domaines. La probabilité d'une telle configuration est de la forme :

$$W_{n_i} = \prod \left(\frac{\sin \theta_i \Delta\theta_i}{2} \right)^{n_i} \frac{N!}{\prod [n_i !]} \quad (1)$$

$$\text{Les conditions } \left\{ \begin{array}{l} \sum n_i = N \end{array} \right. \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum n_i \cos \theta_i A = h \end{array} \right. \quad (3)$$

expriment que la somme des éléments statistiques répartis dans chacun des domaines angulaires est égal au nombre d'éléments statistiques de la chaîne et que leur projection sur OZ est égale à la distance h .

L'ensemble des trois équations (1), (2), (3) permet de trouver la valeur de n_i la plus probable dans le domaine θ_i , $(\theta + \Delta\theta_i)$ pour une valeur donnée de h . Cette solution, donnée, sous la forme d'une fonction continue, est la suivante :

$$dN_{\theta, (\theta + d\theta)} = \frac{N\beta}{\sinh(\beta)} e^{\beta \cos \theta} \frac{1}{2} \sin \theta d\theta$$

Dans cette relation, on a :

$$\frac{h}{NA} = \left[\coth (\beta) - \frac{1}{\beta} \right] = L (\beta)$$

$L(\beta)$ désigne la fonction de LANGEVIN de l'argument β

D'où :

$$\beta = L^* \left(\frac{h}{NA} \right)$$

Le symbole L^* représente la fonction inverse de LANGEVIN.

Cette fonction de distribution, pour une valeur donnée de $\left(\frac{h}{NA}\right)$ se représente sous forme d'un diagramme polaire où la longueur du rayon vecteur d'argument θ est proportionnelle au nombre d'éléments statistiques dN présentant l'orientation θ par rapport à OZ. La figure 14 donne différents diagrammes polaires de cette fonction pour quelques valeurs de $\left(\frac{h}{NA}\right)$.

2°) - Anisotropie de polarisabilité d'une molécule isolée.

La polarisabilité des éléments statistiques diffère dans la direction de la chaîne et la direction perpendiculaire.

La polarisation peut être définie comme la formation de dipôles par séparation des charges positives et négatives sous l'influence d'un champ électrique. La polarisabilité est la polarisation induite par le champ électrique unité.

Appelons α_1 et α_2 les polarisabilités dans les directions respectivement parallèle* à un élément statistique défini par les angles θ, φ . Un tel élément statistique apporte les contributions $\alpha_{//}$ et $\alpha_{\perp}$, respectivement suivant OZ et la direction perpendiculaire, à la polarisabilité de la molécule :

$$\text{Ce sont } \begin{cases} \alpha_{//} = \alpha_1 \cos^2 \theta + \alpha_2 \sin^2 \theta \\ \alpha_{\perp} = (\alpha_1 - \alpha_2) \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \alpha_2 \end{cases}$$

Les polarisabilités moyennes correspondantes sont alors pour un élément statistique :

$$\bar{\alpha}_{//} = \frac{\iint \alpha_{//} dN}{\iint dN} = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} + 2 (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\beta^2}{45}$$

$$\bar{\alpha}_{\perp} = \frac{\iint \alpha_{\perp} dN}{\iint dN} = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} - (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\beta^2}{45}$$

Un développement en série de $\beta = L^* \left(\frac{h}{NA} \right)$ conduit aux résultats suivants si on se limite au premier terme :

$$\bar{\alpha}_{//} = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} + \frac{2}{5} (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{h}{NA} \right)^2$$

$$\bar{\alpha}_{\perp} = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} - \frac{1}{5} (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{h}{NA} \right)^2$$

* et perpendiculaire

Dans ces conditions, les polarisabilités moyennes de la chaîne suivant $OZ = h$ et la direction perpendiculaire s'écrivent :

$$\gamma_1 = N \bar{\alpha}_{//} = \frac{N(\alpha_1 + 2\alpha_2)}{3} + \frac{2N}{5} (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{h}{NA}\right)^2$$

$$\gamma_2 = N \bar{\alpha}_{\perp} = \frac{N(\alpha_1 + 2\alpha_2)}{3} - \frac{N}{5} (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{h}{NA}\right)^2$$

d'où

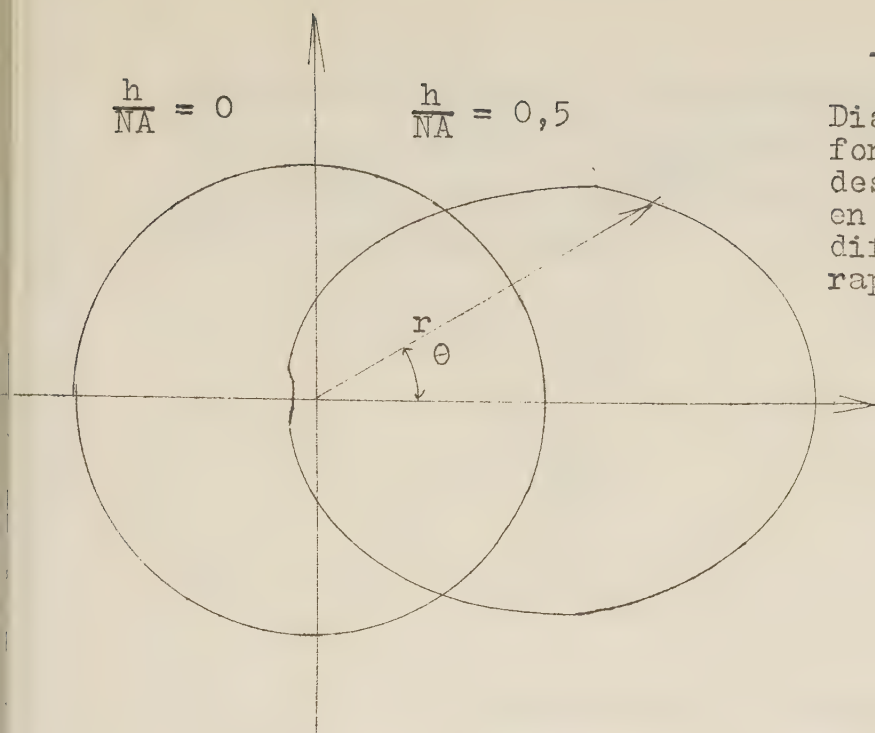
$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3N}{5} (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{h}{NA}\right)^2$$

Les variations de l'anisotropie relative $\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{N(\alpha_1 - \alpha_2)}$ en fonction de la longueur relative de la chaîne $\left(\frac{h}{NA}\right)$ sont représentées sur la figure 15 .

3°) - Biréfringence d'un réseau macromoléculaire étiré.

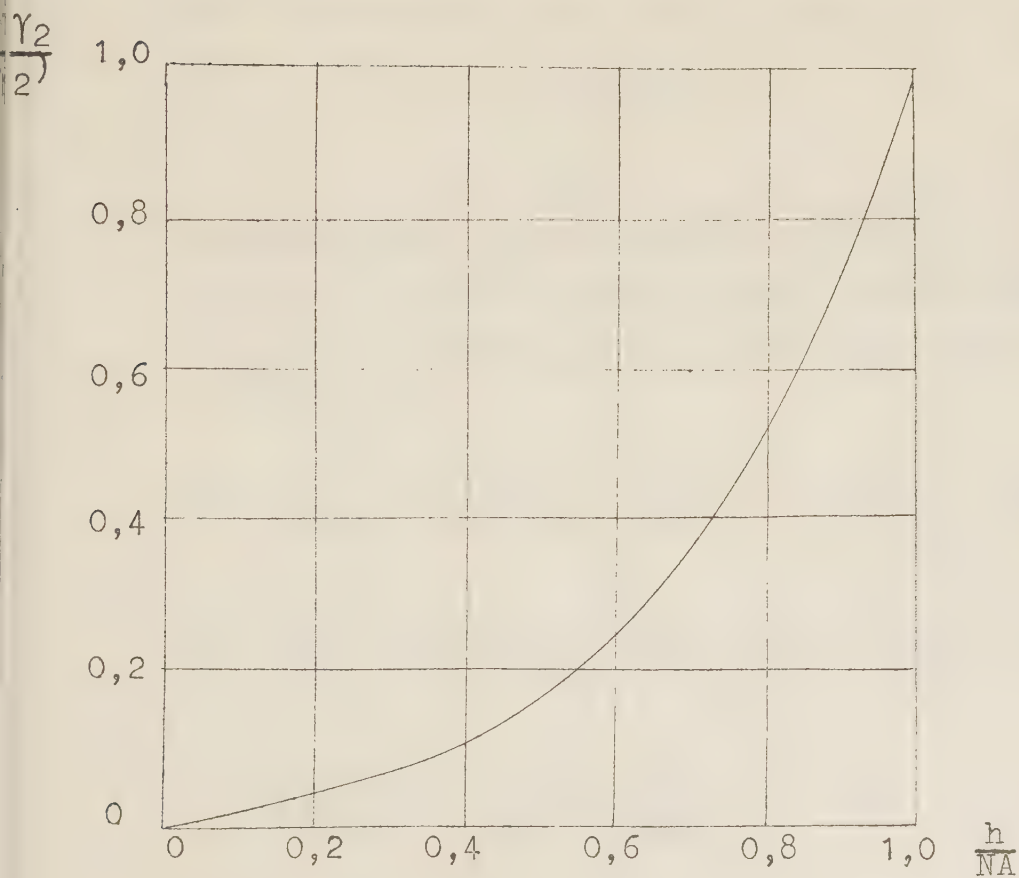
Il est possible d'interpréter les propriétés d'un réseau macromoléculaire soumis à une déformation monodirectionnelle dans le cadre de la théorie de KUHN et GRÜN.

On suppose que le nombre de chaînes par unité de volume, soit G , est très élevé et que leur configuration est parfaitement statistique. Appelons x, y, z , les composantes d'un vecteur h quelconque dans un système de référence $O x y z$ et imaginons le réseau soumis à une



- Figure 14 -

Diagramme polaire de la fonction de distribution des éléments statistiques en fonction de θ pour différentes valeurs du rapport d'extension h/NA



- Figure 15 -

Anisotropie relative d'une chaîne en fonction du rapport d'extension h/NA

déformation suivant Oz. On admettra que les nouvelles composantes x' , y' , z' du vecteur $h'(\theta', \varphi')$ transformé d'un vecteur $h(\theta, \varphi)$ sont ^{liées} à celles de ce dernier de la manière suivante (Fig.16) :

$$x' = \frac{x}{\sqrt{\alpha}}$$

$$y' = \frac{y}{\sqrt{\alpha}}$$

$$z' = z \cdot \alpha$$

La relation entre la déformation γ - qui représente le taux d'étirage à un coefficient près - et le rapport d'extension α , est de la forme :

$$\gamma = \frac{z' - z}{z} = \alpha - 1$$

Sur ces hypothèses, il est possible de calculer l'anisotropie de polarisabilité du réseau; si l'on désigne par β_1 et β_2 les polarisabilités respectivement dans la direction de traction et la direction perpendiculaire, on obtient :

$$\beta_1 = G \left[\frac{N}{3} (\alpha_1 + 2\alpha_2) + \frac{2}{15} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{h^2}{NA^2} (\alpha^2 - \frac{1}{\alpha}) \right]$$

$$\beta_2 = G \left[\frac{N}{3} (\alpha_1 + 2\alpha_2) - \frac{1}{15} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{h^2}{NA^2} (\alpha^2 - \frac{1}{\alpha}) \right]$$

$$\beta_1 - \beta_2 = G (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{1}{5} \frac{h^2}{NA^2} (\alpha^2 - \frac{1}{\alpha}) \longrightarrow \quad (I)$$

En appliquant alors la relation de LORENZ-LORENTZ entre l'indice de réfraction et la polarisabilité :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \beta, \text{ on obtient en supposant } h^2 = NA^2 :$$

$$n_1 - n_2 = \frac{2\pi}{45} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} G (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha}\right). \text{ ----> (II)}$$

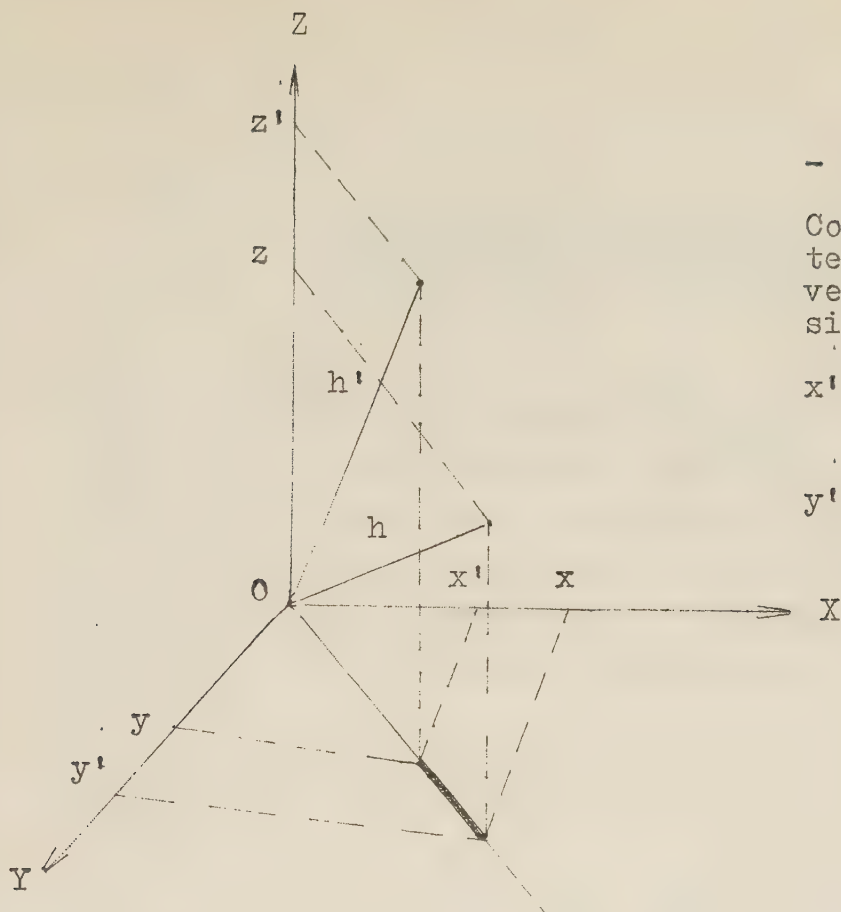
où $\bar{n}$ représente l'indice de réfraction moyen.

Dans nos conventions, les indices n_1 et n_2 correspondent à n_γ et n_β . La biréfringence $(n_1 - n_2) = (n_\gamma - n_\beta)$ est négative car la polarisabilité des noyaux benzéniques β_2 est supérieure à celle de la chaîne carbonée représentée par β_1 .

Si l'on porte l'anisotropie relative $\frac{\beta_1 - \beta_2}{NG(\alpha_1 - \alpha_2)}$ en fonction du rapport d'extension α , on obtient une courbe dont la concavité ^{est} donnée par la figure 17.

Les perfectionnements apportés à cette théorie du réseau macromoléculaire, notamment par TRELOAR (20) (21) n'en modifient pas les conclusions essentielles.

Remarquons que le fait de porter l'anisotropie relative $\frac{\beta_1 - \beta_2}{NG(\alpha_1 - \alpha_2)}$ - ou la biréfringence $(n_\gamma - n_\beta)$ - en fonction de la déformation γ qui représente le taux d'étirage ne modifierait pas l'allure générale de ces courbes car la relation entre α et γ est linéaire.



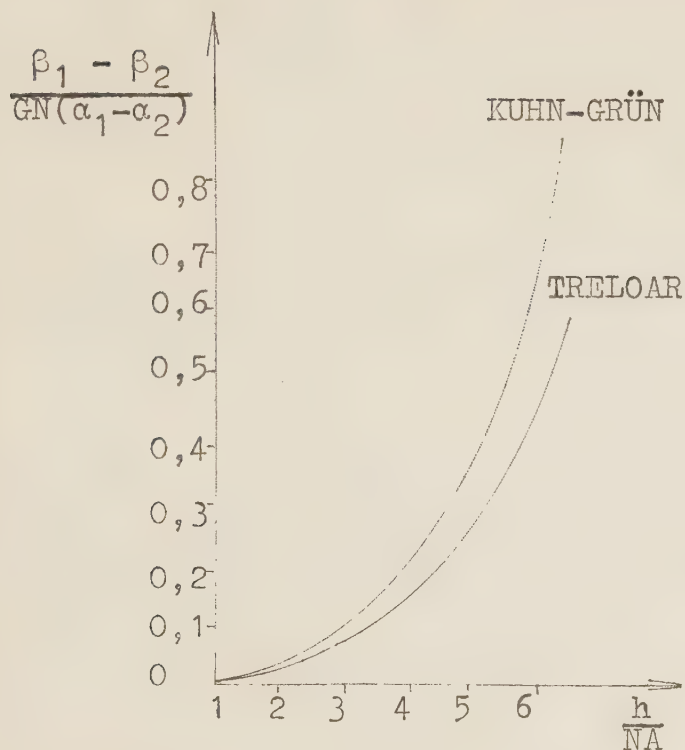
- Figure 16 -

Coordonnées du vecteur h' transformé du vecteur h par extension du réseau

$$x' = \frac{x}{\sqrt{\alpha}}$$

$$y' = \frac{y}{\sqrt{\alpha}}$$

$$z' = \alpha z$$



- Figure 17 -

Anisotropie optique du réseau en fonction du rapport d'extension

B - Application des résultats de la théorie de KUHN et GRÜN au polystyrène.

Les équations (I), (II) et les courbes de la figure (17) laissent entrevoir la possibilité de caractériser un état d'orientation donné par une mesure de biréfringence. Il suffirait en effet de connaître l'anisotropie de polarisabilité au niveau de l'élément statistique ou du motif structural pour en déduire le rapport d'extension α lié au déroulement des chaînes.

Diverses méthodes ont été appliquées pour parvenir à déterminer cette anisotropie de polarisabilité.

Les unes supposent plus ou moins implicitement que le comportement du polystyrène est comparable à celui d'un élastomère dans un domaine de température bien choisi au-dessus de la température de transition. Cette hypothèse permet alors d'interpréter la biréfringence apparaissant dans le polystyrène sous tension (22) (23) (24).

D'autres s'adressent à la biréfringence d'écoulement de solutions de polystyrène (25). D'autres enfin abordent directement le calcul théorique (19) (26) (27).

Les valeurs d'origines diverses accordées à l'anisotropie optique du polystyrène au niveau de la molécule, de l'élément statistique ou du motif structural ont été réunies dans le tableau suivant :

TABEAU COMPARATIF DES VALEURS DE L'ANISOTROPIE DE POLARISABILITE

Auteurs	Méthode de détermination	Au niveau de la chaîne = $\gamma_1 - \gamma_2$	Pour un élément statistique $\alpha_1 - \alpha_2$	Pour un motif structural $\alpha_1 - \alpha_2$
F. H. MÜLLER (22)	(Expériences de			- 0,3 . 10 ⁻²⁴
L. E. NIELSEN et	fluage		- 14 . 10 ⁻²⁴	
R. BUCHDAHL (23) (28)	et de		- 13 . 10 ⁻²⁴	- 5 . 10 ⁻²⁴
J. J. HERMANS (24)	Relaxation			
W. KUHN et H. KUHN (25)	Biréfringence d'écoulement			- 3 . 10 ⁻²⁴
F. H. MÜLLER (22)	Effet KERR			- 5 . 10 ⁻²⁴
W. KUHN et F. GRÜN (19)	Calculé par voie théorique d'après les résultats expérimentaux de MÜLLER (22)		- 18,0 . 10 ⁻²⁴	
R. S. STEIN et A. V. TOBOLSKY (26)	Calcul			- 4,9 . 10 ⁻²² à -62,8 . 10 ⁻²² suivant l'amplitude de la rotation du noyau par rapport à la chaîne
E. F. GURNELL (27)	théorique	- 7,17 . 10 ⁻²⁴ à + 2,12 . 10 ⁻²⁴ suivant l'amplitude de la rotation du noyau par rapport à la chaîne.		

E.F. GURNEE (27) a utilisé quelques uns de ces résultats pour déterminer le rendement en orientation dans le cas de crins de polystyrène étirés, ce qui lui permet de leur assigner un rendement en orientation de 36%. Il doit être remarqué cependant que cet auteur interprète directement ses résultats théoriques déduits des mesures expérimentales sur la courbe d'anisotropie relative valable pour une chaîne isolée (Fig.15) et non celle correspondant au réseau (Fig.17). Une estimation du rendement en orientation dans ces mêmes crins a pu être obtenue en interprétant des mesures d'anisotropie ^{magnétique} sur la courbe d'anisotropie magnétique relative pour une chaîne isolée en fonction de son taux d'extension (8).

Les valeurs du rendement en orientation obtenues par ces deux méthodes sont analogues. Elles paraissent cependant arbitraires car il semble difficile d'assimiler le comportement du réseau à celui de la chaîne isolée.

Il demeure donc difficile de décrire l'état d'orientation d'un réseau macromoléculaire étiré d'une manière rigoureuse et quantitative. Cette remarque paraît d'autant mieux fondée que les courbes théoriques (Fig.17) et expérimentales (Fig. 4 - 5 - 6) décrivant l'anisotropie optique du réseau en fonction du taux d'étirage, présentent des concavités opposées. Un nouveau modèle moléculaire présenté par E.F. GURNEE (27) ne résout pas cette contradiction.

Il semble en définitive que l'on doive attribuer cette difficulté aux différences de structure entre les élastomères et les matériaux amorphes à chaînes linéaires tels que le polystyrène. En effet les travaux de GUTH et JAMES et de TRELOAR (20) témoignent de l'importance accordée aux ponts intermoléculaires pour parvenir à un

calcul plus rigoureux du comportement des matériaux hautement élastiques. L'absence de telles liaisons dans le polystyrène amorphe se prête aux phénomènes d'écoulement visqueux qui excluent toute relation simple entre les déformations de la chaîne et du réseau.

CONCLUSIONS. -

La théorie statistique de la haute élasticité de KUHN et GRÜN permet de décrire le mécanisme moléculaire de l'orientation dans les polymères amorphes et d'expliquer les phénomènes de biréfringence qui en résultent.

Il apparaît cependant que les divergences qui subsistent entre les résultats théoriques et expérimentaux ne permettent pas d'envisager la biréfringence comme une mesure quantitative de l'orientation mais seulement comme une méthode de classement des états orientés.

Ces divergences peuvent s'interpréter si l'on considère que la structure des élastomères permet certaines hypothèses qui se justifieraient très difficilement dans le cas des polymères amorphes à chaînes linéaires, et plus particulièrement le polystyrène.

- TROISIEME PARTIE -

ETUDE DES CONTRAINTES DANS LE POLYSTYRENE ORIENTE

x
x x

- GENERALITES -

L'orientation repose essentiellement, comme on l'a vu, sur le déroulement des chaînes macromoléculaires à température convenable. Il correspond au phénomène de haute élasticité qui se manifeste dès la température ordinaire dans le caoutchouc. Ce phénomène, si on pouvait l'isoler, serait réversible dans les conditions de température mêmes où il se manifeste. Tremper le matériau étiré et orienté revient à le priver de toute possibilité d'évolution vers son état antérieur.

On conçoit donc qu'un matériau constitué de chaînes linéaires et dont la structure moléculaire ne peut évoluer vers d'autres états, l'état cristallin par exemple, à la faveur de l'orientation, se trouve soumis à un système de contraintes internes par suite du traitement d'orientation.

Ce phénomène est caractéristique d'un polymère amorphe orienté. Nous l'avons mis en évidence par trois types d'expériences qui sont le retrait, l'évolution de la biréfringence et la relaxation du polystyrène orienté en fonction du temps et de la température pour différents états d'orientation.

- CHAPITRE I -

- ETUDE DU RETRAIT DU POLYSTYRENE -

A - Introduction

Il est bien connu qu'un polystyrène convenablement étiré peut subir à partir d'un certain seuil de température - variable avec les conditions d'orientation comme nous le verrons - un retrait considérable qui dans certains cas le ramène à son état initial.

Un certain nombre d'auteurs ont déjà étudié ce problème, mais en se plaçant sous l'angle de la cinétique, c'est-à-dire en déterminant le retrait en fonction du temps à diverses températures, dans différents états d'orientation.

Selon CLIFFERMAN KARAM et WILLIAMS (15), les conditions de l'orientation (Température - Vitesse et Taux d'étirage) mettent en jeu une certaine fraction de la distribution des temps de retard qui caractérisent le comportement visco-élastique du matériau.

L'étude du retrait du polystyrène permettrait alors, selon ces auteurs, de mettre en évidence la région de cette distribution qui s'est trouvée intéressée dans des conditions d'orientation données.

Cependant, leurs expériences d'étirage et de retrait n'ayant pas été conduites dans les mêmes conditions, de température notamment, il est difficile d'établir une correspondance significative entre les courbes de retrait et la distribution des temps de retard.

Il nous a semblé intéressant, par contre, d'entreprendre l'étude de la réversibilité des phénomènes d'orientation. On sait en effet que les polymères amorphes sont susceptibles de se relaxer, c'est-à-dire que les configurations moléculaires tendent à revenir à l'état thermodynamique le plus probable. Il est vraisemblable de supposer qu'à un bon rendement en orientation, correspondra un retrait thermique ramenant le polymère à son état initial. Par contre pour un mauvais rendement, le retrait ne sera que partiel et l'écart à sa réversibilité peut constituer une mesure indirecte de la perte d'orientation.

B - Technique des retraits

1°) - Préparation des échantillons avant étirage.

Le polymère utilisé est le même que celui ayant servi à la première partie de l'étude. Nous avons choisi une température de recuit de 150°C avant étirage. Cette température se situe en effet au-dessus de la température d'étirage extrême utilisée dans cette étude.

Les échantillons de polystyrène brut d'extrusion soumis à cette opération sont prélevés au centre de la feuille extrudée et ont les dimensions suivantes :

Largeur : (sens trame) 16 cm
Longueur : (sens chaîne) 8 cm
Epaisseur : 0,1 cm

On élimine les effets de bord qui peuvent apparaître lors du recuit en découpant dans une telle plaque un échantillon : 15 x 6,8 x 0,1 cm.

On a préparé les 8 séries d'étirage suivantes :

Température d'étirage	Vitesse d'étirage
115°C	1290 %/mn
120°C	"
130°C	"
140°C	"

Chacune de ces 8 séries présente tous les taux d'étirage de 100 en 100 depuis 50% d'étirage jusqu'à la rupture.

2°) - Découpage des éprouvettes pour le retrait.

Les éprouvettes devant subir le retrait sont découpées selon certaines règles dans les échantillons étirés. En observant ces précautions, on se propose d'obtenir une éprouvette dont l'état d'orientation soit aussi homogène que possible.

Ces règles sont les suivantes :

L'échantillon étiré peut s'inscrire dans un rectangle dont il n'occupe qu'une partie de la surface car il présente le phénomène de striction. Les deux médianes de ce rectangle constituent les axes de symétrie de l'échantillon.

Le prélèvement (Fig. 18) qui permet d'étudier le retrait admet également ces médianes pour axes de symétrie. Sa largeur est 24 millimètres pour éviter l'effet de bord quel que soit le taux d'étirage. Sa longueur par contre est le tiers de celle de l'échantillon étiré. La largeur initiale de l'échantillon brut d'extrusion et le prélèvement de l'échantillon dans la région centrale pourraient permettre de penser que l'état d'orientation de ce prélèvement est homogène. Cette condition n'est réalisée que dans certaines conditions.

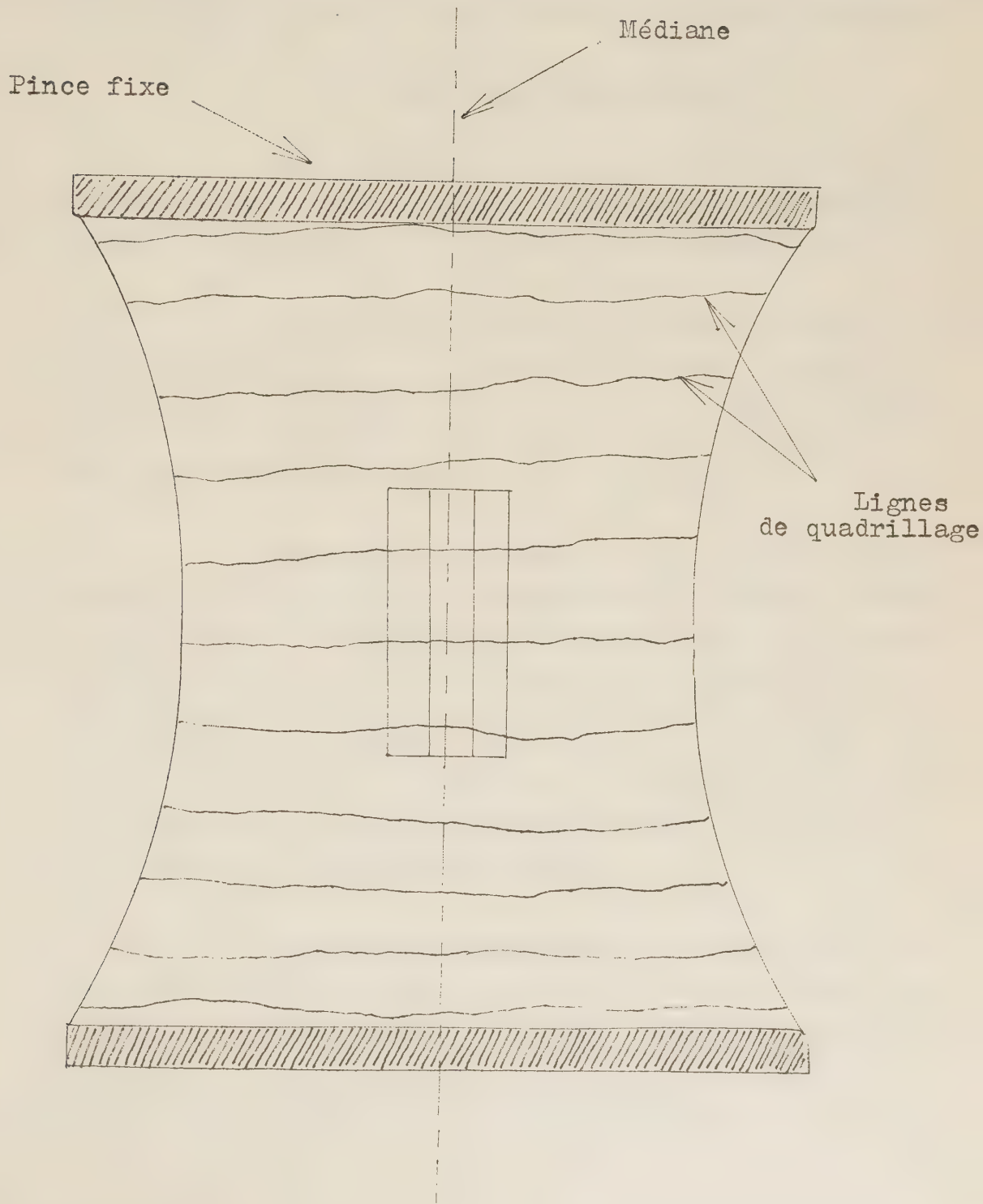
Le prélèvement reçoit dans la direction transversale un certain nombre de traits finement gravés à la pointe à tracer dont l'équidistance varie de 5 à 30 millimètres selon le taux d'étirage, et croît comme le taux d'étirage.

La distance qui sépare deux traits est lue au comparateur : chaque trait fait l'objet d'un pointé sur chacune des lèvres extrêmes dont la distance n'excède jamais $1/5$ de millimètre. La distance de deux traits est donc connue avec une précision toujours supérieure à 1% dans les plus mauvaises conditions.

MESURE DES TAUX D'ETIRAGE PARTIELS

METHODE DU QUADRILLAGE

Fig. 18



Le prélèvement de 24 millimètres de largeur est ensuite découpé en 3 éprouvettes de 8 millimètres de largeur chacune. Chacune de ces éprouvettes qui présentent des états d'orientation comparables, est traitée suivant des conditions de retrait différentes.

3°) - Conditions des retraits

Les retraits thermiques s'effectuent dans un four 30 x 30 x 20 cm garni d'amiante intérieurement et muni d'une porte vitrée pour suivre l'opération.

L'autotransformateur permet d'ajuster la tension d'alimentation à la valeur voulue pour régler la température fixée pour le retrait au 1/2 degré près. Le retour à la température ordinaire s'effectue à four fermé par simple interruption du chauffage.

Deux des 3 éprouvettes sont placées entre plaques de verre. Ces deux plaques sont séparées par une distance de 1,5 mm de manière à éviter toute contrainte de pression sur les échantillons. Cette précaution est nécessaire pour prévenir un enroulement des échantillons lors du retrait. L'une des deux éprouvettes est déposée sur la plaque inférieure soigneusement nettoyée. La seconde reçoit une mince couche d'huile de silicone sur la face en regard avec le verre.

La troisième éprouvette est suspendue par une pince dans l'enceinte thermostatée. Pour éviter tout enroulement au retrait, il convient de placer l'éprouvette dans un sachet en papier dont l'une des parois est engagée dans la pince avec l'échantillon.

Ce sachet est perforé de manière à obtenir un équilibre rapide de température.

Ces trois essais sont placés simultanément au voisinage du bulbe du thermomètre à contact qui assure la régulation de température.

La montée en température s'effectue à la vitesse de $2,5^{\circ}\text{C}$ par minute jusqu'à leur température d'étirage. Les 3 éprouvettes séjournent 1 h. à la température d'étirage puis reviennent à la température ordinaire. On mesure alors avec le même comparateur les distances qui séparent les traits gravés.

Remarque : Il a été possible de vérifier que la température à laquelle commence le retrait est généralement inférieure à la température de transition du polystyrène qui se situe à 95°C . Cette température de retrait est d'autant plus basse que le rendement en orientation mesuré par biréfringence est plus élevé. Ainsi le retrait d'un échantillon dont la biréfringence $(n_{\gamma} - n_{\beta}) = - 1590.10^{-5}$ se situe vers 75°C . Ce fait souligne l'importance de la température de trempe de l'échantillon qui doit être choisie suffisamment basse pour que la perte d'orientation demeure négligeable à ce stade de l'opération d'étirage.

C - Examen des résultats.

1°) - Définition des taux d'étirage

Si on appelle L_0 et L les longueurs initiales et finales de l'échantillon entier mesurées entre

Les pinces, avant et après étirage, on peut définir un taux d'étirage moyen $\Delta L\%$ moyen par la quantité :

$$\Delta L\% \text{ moyen} = \frac{L - L_0}{L_0} \cdot 100$$

Taux d'étirage
moyen

Si l'on appelle l et l_0 les distances initiales et finales de deux traits gravés consécutifs sur une éprouvette avant et après retrait, on peut également définir un taux d'étirage théorique par la quantité :

$$\Delta l\% \text{ théorique} = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100$$

taux d'étirage
théorique calculé par la méthode des retraits.

En portant sur un graphique le taux d'étirage moyen en abscisses et le taux d'étirage théorique en ordonnées, le point figurant un échantillon étiré de $\Delta L\%$ se situera sur la première bissectrice au point d'abscisse ΔL , si le processus est réversible et le taux d'étirage homogène.

Si le retrait conduit à un taux d'étirage théorique inférieur au taux d'étirage moyen, l'orientation se présentera comme un phénomène qui demeure en-deça de la réversibilité. Le point figuratif se trouve au-dessous de la première bissectrice.

En fait, les premiers essais nous ont conduits au résultat suivant : le taux théorique calculé est souvent supérieur au taux d'étirage moyen.

Ceci s'explique en considérant que le taux d'étirage est défini comme le quotient entre l'allongement total de l'échantillon et sa longueur initiale. On fait donc implicitement l'hypothèse que le taux d'étirage est constant sur toute la longueur de l'échantillon. Or si l'on trace avant étirage une série de lignes parallèles dont la direction est perpendiculaire à la direction de traction sur l'échantillon, on s'aperçoit qu'en fait ce taux varie et passe par un maximum pour la région centrale qui est précisément celle où l'on découpe les éprouvettes pour le retrait.

Il convient donc d'examiner en détail la répartition de la déformation lors de l'étirage du film.

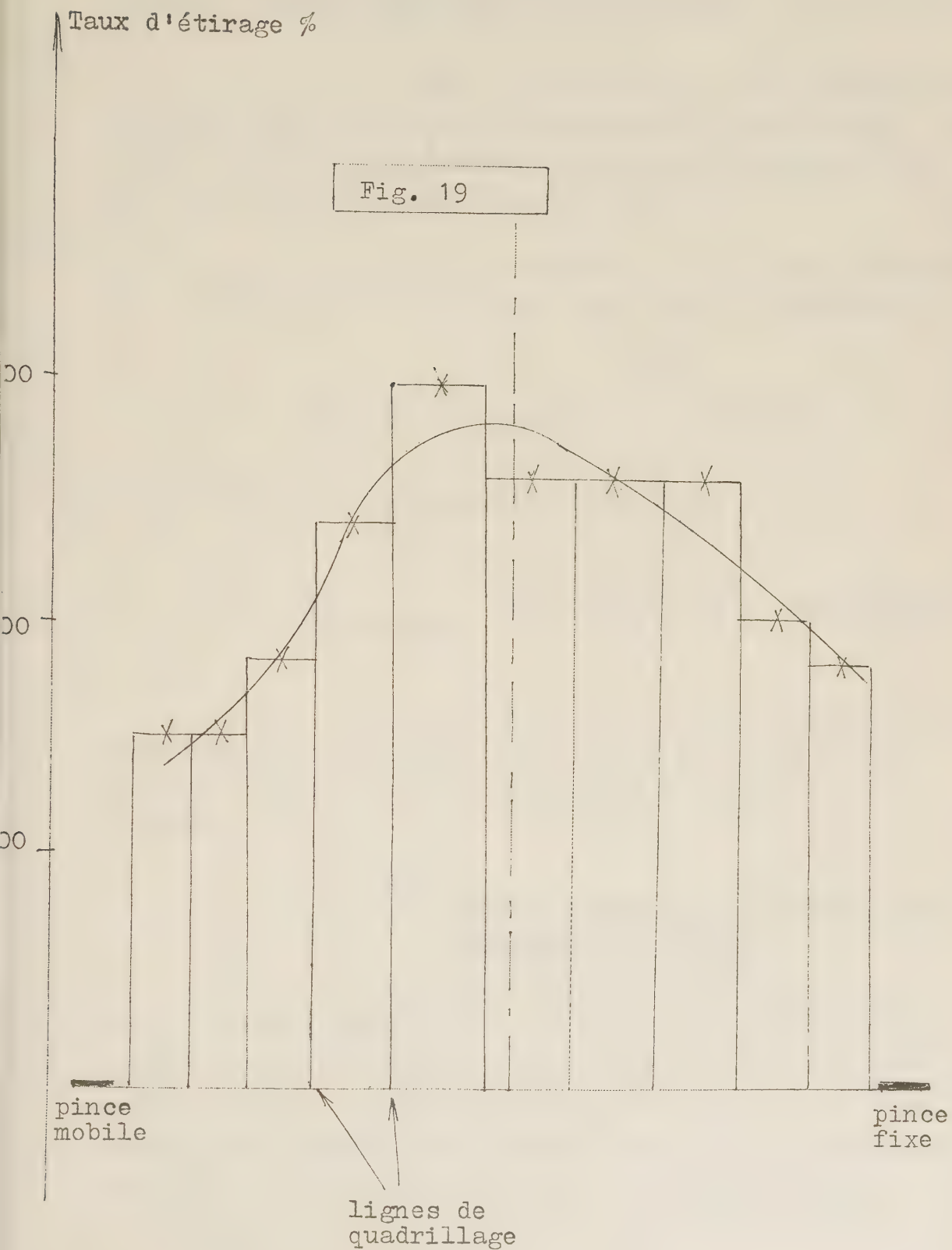
2°) - Répartition de la déformation.

Les lignes parallèles que l'on trace sur l'échantillon sont distantes de $1/2$ cm. Après étirage, elles divisent l'échantillon en un certain nombre de zones pour lesquelles on calcule le taux d'étirage moyen défini comme précédemment. On attribue arbitrairement ce taux au point milieu de la zone considérée. En portant sur un graphique les taux ainsi calculés en fonction de leur position sur l'échantillon étiré, on obtient (Fig. 19) une courbe de répartition des taux d'étirage d'une extrémité à l'autre de l'échantillon, passant par un maximum dans la région centrale. La légère dissymétrie de la courbe peut être imputée au fait que les températures relevées au voisinage immédiat des pinces ne soient pas strictement égales.

On voit ainsi qu'il serait incorrect d'attribuer à une éprouvette prélevée dans le centre un taux d'étirage égal au taux d'étirage moyen.

COURBE DE DISTRIBUTION DES TAUX D'ETIRAGE PARTIELS

Echantillon d'étirage moyen 228%



Pour pouvoir calculer un taux d'étirage pratique ayant un sens, on peut procéder de deux façons :

a) - on reporte sur cette courbe les abscisses correspondant aux extrêmités du prélèvement pour retrait et l'on applique la formule de la moyenne à la portion de courbe ainsi limitée (Fig.20).

Si l'on appelle a et b les abscisses des extrêmités et $L = f(\tau)$ la fonction correspondante on a :

$$\Delta L \text{ pratique} = \frac{1}{b - a} \int_a^b f(\tau) d\tau$$

ce qui revient pratiquement à définir :

$$\Delta L_{\text{pratique}} \text{ comme le quotient : } \frac{\text{Aire a MPNb}}{b - a}$$

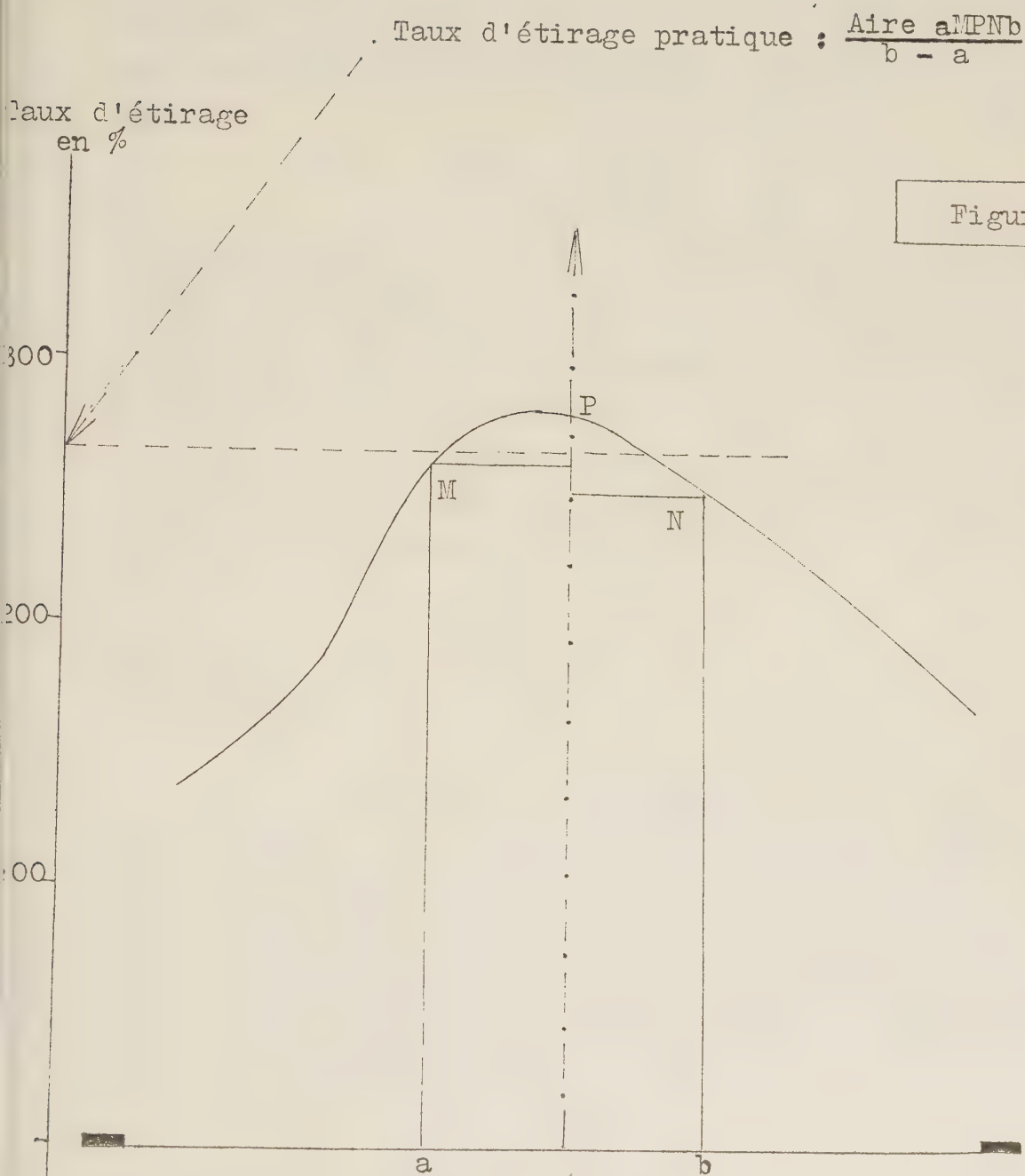
b) - on pourrait aussi réduire considérablement la longueur de l'échantillon prélevé pour retrait afin de rester au voisinage du maximum du taux d'étirage.

3°) - Etude du retrait en fonction des conditions d'étirage.

Nous avons construit les diagrammes du taux d'étirage théorique en fonction du taux d'étirage pratique pour les vitesses d'étirage 1290%/mn et 51%/mn en fonction de la température. Les points qui figurent sur les courbes représentent une moyenne des résultats obtenus pour les trois éprouvettes provenant du même échantillon.

CALCUL DU TAUX D'ETIRAGE PRATIQUE

ECHANTILLON DE TAUX MOYEN 274%



ab = longueur du prélèvement effectué dans la zone centrale de l'échantillon et destiné à subir le retrait.

a) - A 1290%/mn

La courbe (Fig.21) montre qu'à 115°C le processus est réversible. Les points situés au-dessus de la première bissectrice sont dus à l'imprécision de la méthode de calcul. L'écart à la réversibilité est d'autant plus marqué que la température d'étirage est plus élevée.

b) - A 51%/mn

On observe encore (Fig.22) la réversibilité à 115°C mais elle est limitée à des taux inférieurs à 330%. Aux températures supérieures, on observe encore un écart à la réversibilité d'autant plus marqué que la température est plus élevée.

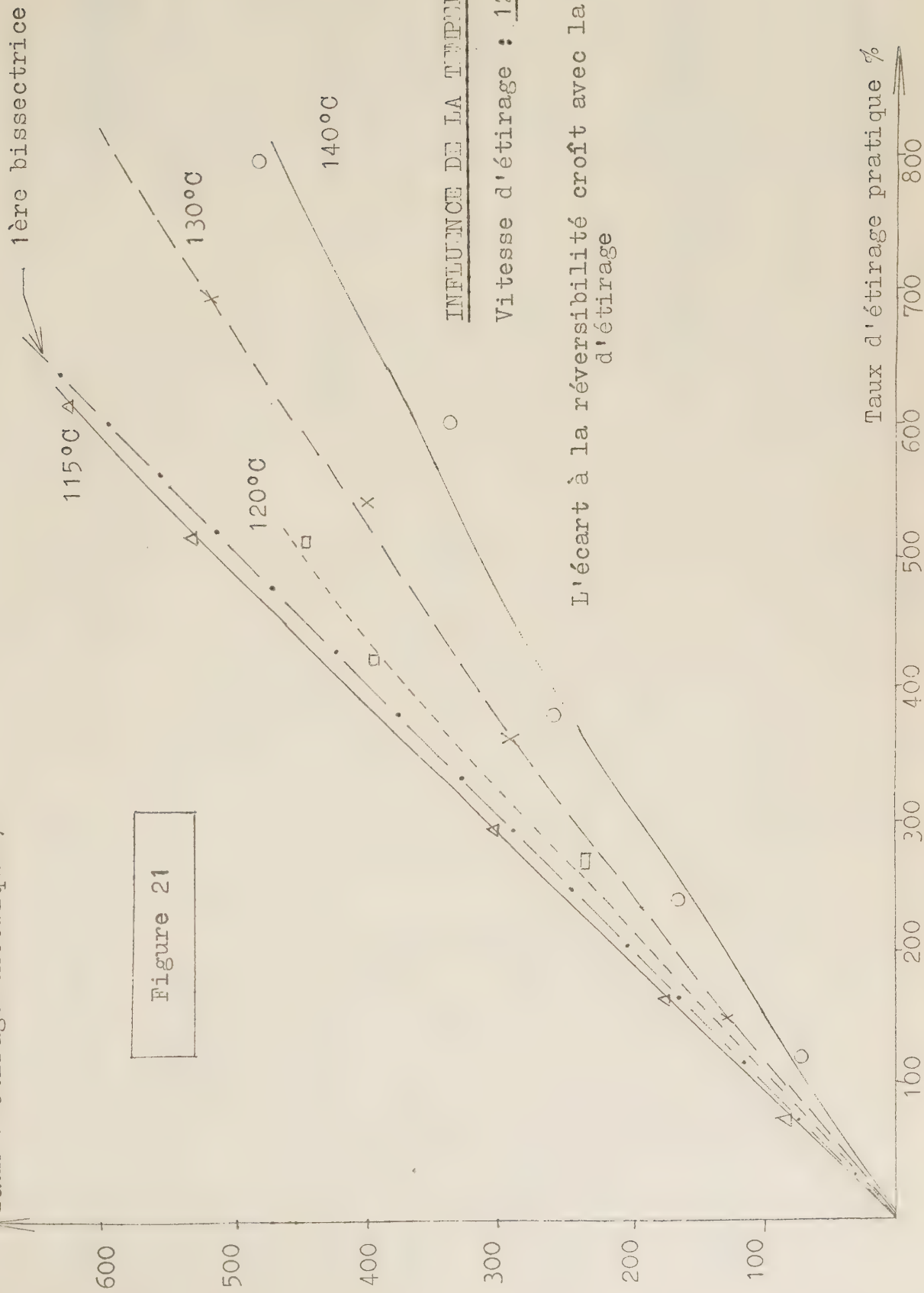
Pour une même température et un même taux, on constate que l'écart à la réversibilité est d'autant plus marqué que la vitesse est plus faible.

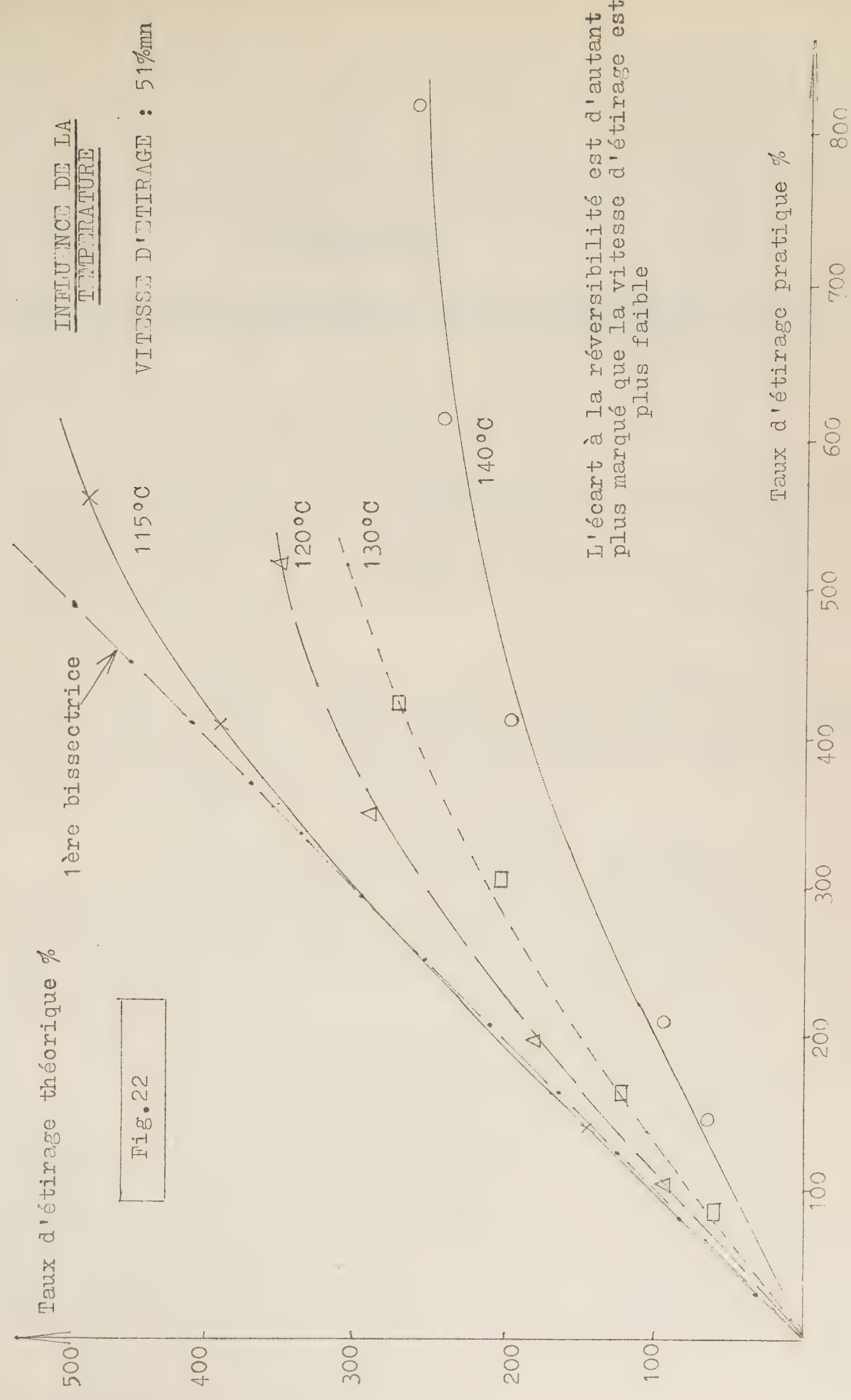
CONCLUSIONS

Le retrait du polystyrène orienté est régi par l'apparition dans le matériau de forces de rappel libérées par élévation de température. L'écart à la réversibilité de l'orientation mesuré par retrait varie parallèlement au rendement en orientation mesuré par biréfringence. D'une certaine manière, il pourrait constituer une mesure de l'orientation.

Taux d'étirage théorique %

Figure 21





- CHAPITRE II -

RELAXATION DE LA BIREFRINGENCE DANS LE POLYSTYRENE ORIENTE

A - Introduction

L'origine des forces de rappel qui se manifestent par élévation de température dans le polystyrène orienté peut être précisée en suivant l'évolution de la biréfringence du matériau en fonction du temps et de la température.

Certains auteurs ont conduit des études analogues sur des crins de polystyrène orienté (30) en laissant aux échantillons toute liberté d'effectuer leur retrait au cours de la mesure (31) (32) (33).

L'interprétation du phénomène est apparue plus fructueuse en conduisant les mesures sur des éprouvettes maintenues à longueur constante. Les courbes obtenues mettent en évidence une certaine analogie avec l'étude des retraits.

B - Technique expérimentale

Un équipement comportant deux pinces permet d'immerger une éprouvette dans un four. L'ensemble est prévu pour maintenir l'échantillon à longueur constante. Le four de dimensions 10 x 10 x 10 cm est chauffé électriquement. Il est soigneusement calorifugé de manière à pouvoir y obtenir une température constante à 0,25°C près.

Il est muni de deux ouvertures 3 x 3 cm sur deux faces en regard. Chaque ouverture est garnie d'une lame de verre optiquement neutre. Ce dispositif s'adapte sur le banc optique de l'appareil de mesure de biréfringence qui a été décrit. Il permet la mesure de la biréfringence en fonction du temps pour une gamme de températures comprises entre 50 et 150°C.

Cette étude a porté sur quatre séries d'échantillons A, B, C, D, dont les caractéristiques sont consignées dans le tableau suivant :

Vitesse d'étirage	Température d'étirage	Taux d'étirage
1290%/mn	115°C	124% (A)
		500% (B)
51%/mn	130°C	130% (C)
		502% (D)

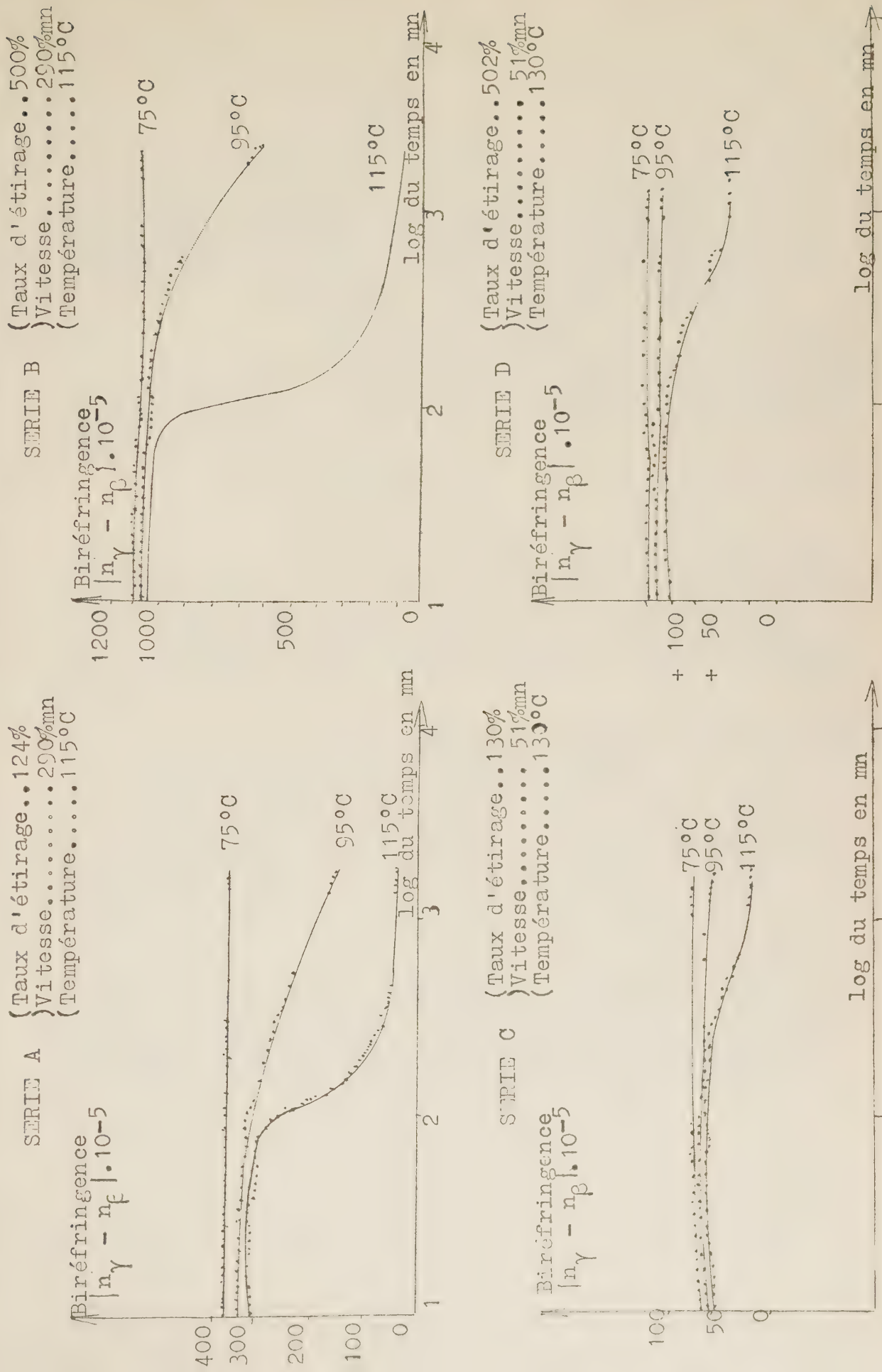
L'évolution de la biréfringence en fonction du temps a été effectuée pour chacune de ces séries aux températures de 75°C, 95°C, 115°C.

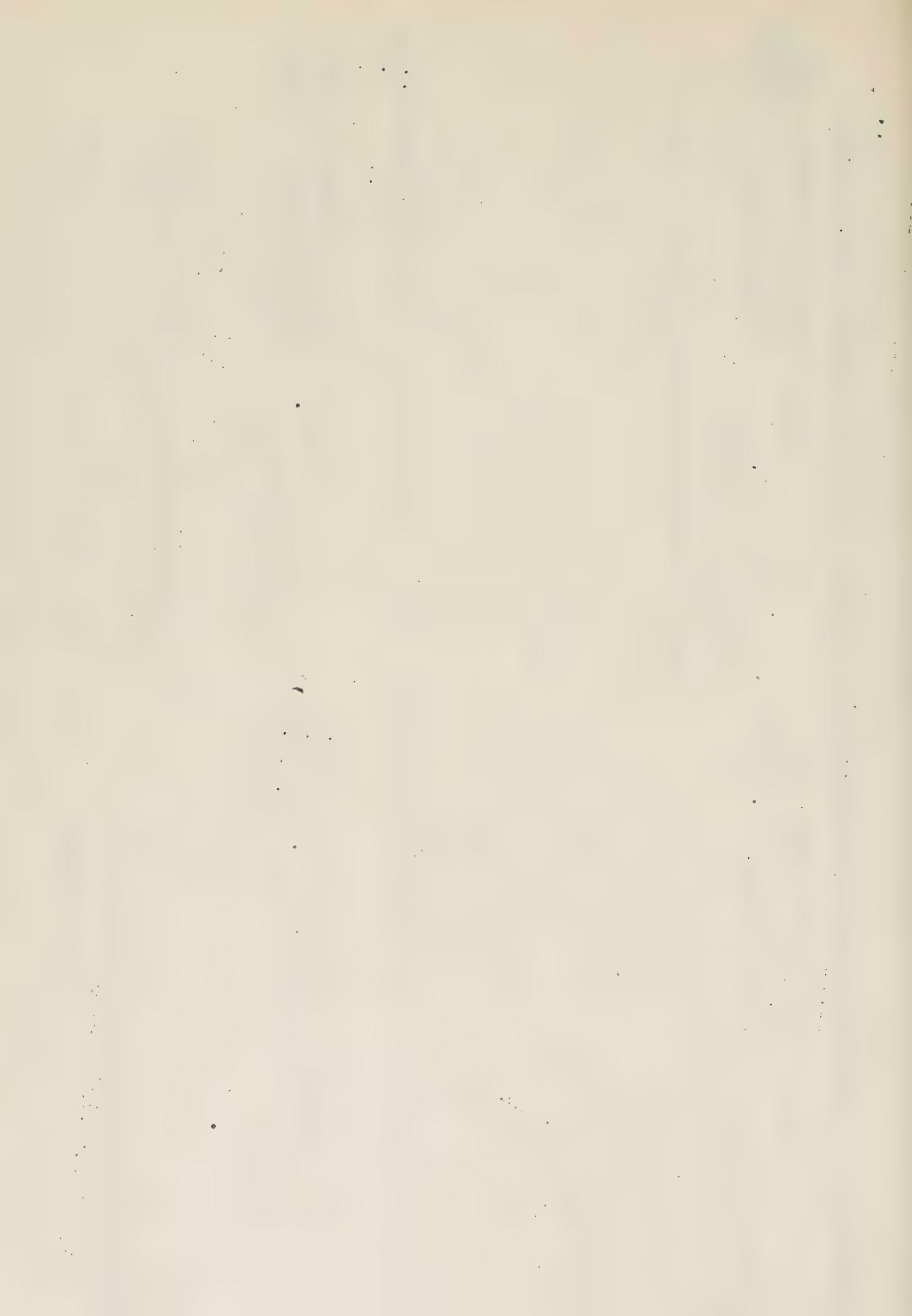
C - Examen des résultats (Fig.23)

Série A $\left[n_{\gamma} - n_{\beta} \right] \neq 300.10^{-5}$

A la température de 75°C, la perte de biréfringence est très lente en fonction du temps.

- Figure 23 - EVOLUTION DE LA BIRÉFRINGENCE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ET DU TEMPS.





Le phénomène commence à se manifester pour 95°C et devient particulièrement significatif à 115°C.

$$\text{Série B} \quad |n_\gamma - n_\beta| \neq 1100.10^{-5}$$

L'allure générale du phénomène en fonction de la température demeure la même. Cependant, la perte de biréfringence à la température de 115°C devient considérable.

$$\text{Séries C et D} \quad |n_\gamma - n_\beta| \neq 100.10^{-5}$$

Dans les deux cas où la biréfringence initiale est faible, l'évolution de la biréfringence en fonction du temps demeure très lente quelle que soit la température, et varie relativement peu dans l'ensemble.

Si l'on admet que la biréfringence résulte de la contribution des éléments de chaînes dont la direction coïncide sensiblement avec la direction de traction, l'évolution de la biréfringence en fonction du temps et de la température correspond à l'apparition du désordre dans la répartition des configurations moléculaires.

On doit alors noter que ce retour au désordre est d'autant plus rapide et d'autant plus prononcé que les conditions d'étirage sont plus favorables au rendement en orientation mesuré par biréfringence.

- CHAPITRE III -

COMPARAISON DES COURBES DE RELAXATION DES POLYSTYRÈNES

AMORPHE et ORIENTE

A - Introduction

Les mécanismes invoqués pour rendre compte des phénomènes d'orientation au niveau moléculaire sont de nature à modifier le comportement rhéologique du matériau étiré. Aussi avons-nous cherché à établir une comparaison entre les spectres des temps de relaxation des matériaux amorphes et orientés.

B - Choix de la méthode de mesure

La méthode adoptée consiste à mesurer la relaxation de la contrainte dans un échantillon soumis à une déformation constante. Elle permet de trouver les variations du module d'Young de relaxation, E_r en fonction du temps et pour diverses températures. Comme ces variations portent sur de larges intervalles de temps et de module, les courbes obtenues donnent les variations de $\log E_r$ en fonction de $\log t$ où t est exprimé en secondes.

C - Description de l'appareillage.

Le relaxomètre qui a été réalisé est essentiellement constitué de deux pinces dont l'une est mobile et

l'autre solidaire d'un capteur de déformation équipé de jauges de contraintes. (34) (35) (36) (37) (38) (39).

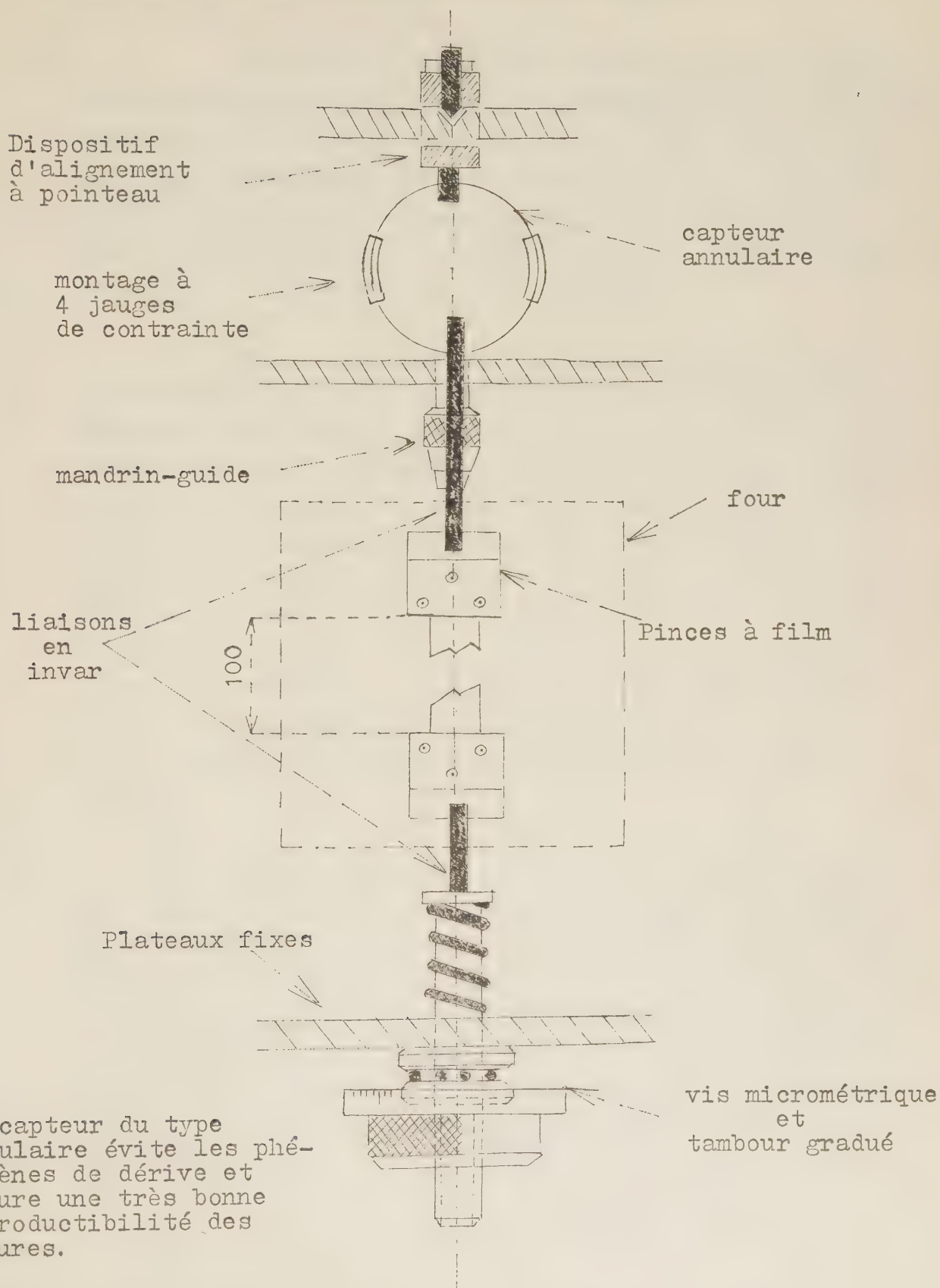
Le mouvement de la pince mobile est régi par une vis-mère équipée d'un tambour gradué. L'écartement moyen des pinces correspond à un échantillon d'une longueur de 10 cm. Ce dispositif permet de lui communiquer une déformation comprise entre 0 et 12% avec une bonne précision (Fig.24). (Planche III)

La seconde pince transmet la contrainte qui résulte de la déformation de l'échantillon au capteur qui lui est associé. Le capteur est une pièce métallique qui se déforme sous l'effet de la contrainte. Les jauges se trouvent à la surface de cette pièce. Elles sont constituées d'un fil métallique inséré entre deux feuillets de papier. Le capteur et les jauges sont rendus solidaires par une technique de collage appropriée. La résistance du fil de jauge varie proportionnellement aux déformations qu'il subit suivant une loi de la forme :

$$\frac{\Delta R}{R} = k \frac{\Delta l}{l} \quad \text{où } k \neq 2 \text{ dans le type de jauge utilisé.}$$

Si les déformations des jauges - qui sont identiques à celles du capteur - sont proportionnelles à la contrainte qu'il subit, l'ensemble constitue un détecteur de contraintes.

Fig. 24 - SCHEMA DE PRINCIPE DU RELAXOMETRE



Les capteurs utilisés travaillent en flexion. Ils se présentent sous forme d'un anneau dont le diamètre moyen est 75 mm et la largeur 12 mm. Trois capteurs de ce type d'épaisseurs respectives 2 , 1 , et 0,5 mm ont suffi à couvrir le domaine de sensibilité nécessaire pour la détermination des modules dont la valeur passe de $3,8.10^{10}$ dynes/cm² à 5.10^6 dynes/cm².

Un tel capteur est équipé de quatre jauges actives collées selon un diamètre perpendiculaire à la direction de traction sur ses faces internes et externes. Les jauges qui occupent les faces internes travaillent en élongation, les autres en compression (Planche IV). Elles constituent les branches d'un pont de Wheatstone et sont connectées entre elles de manière à obtenir le maximum de sensibilité du capteur. Elles sont associées à un pont de jauges d'extensométrie A.O.I.P. B 21 qui permet de mesurer une variation de résistance $\Delta R/R$ de 2.10^{-6} . Un galvanomètre A.O.I.P. équipé d'un suiveur de spot permet d'enregistrer en continu la réponse du capteur.

Avant la mesure, il convient de s'assurer que les jauges et le capteur travaillent dans leur domaine de déformation élastique et que la déformation du capteur demeure négligeable vis-à-vis de celle imposée à l'échantillon. Chacun de ces points est vérifié à l'étalonnage en s'assurant que la réponse du capteur est parfaitement linéaire en fonction de la déformation et s'annule avec elle. La déformation du capteur est suivie à l'aide d'un cathétomètre.

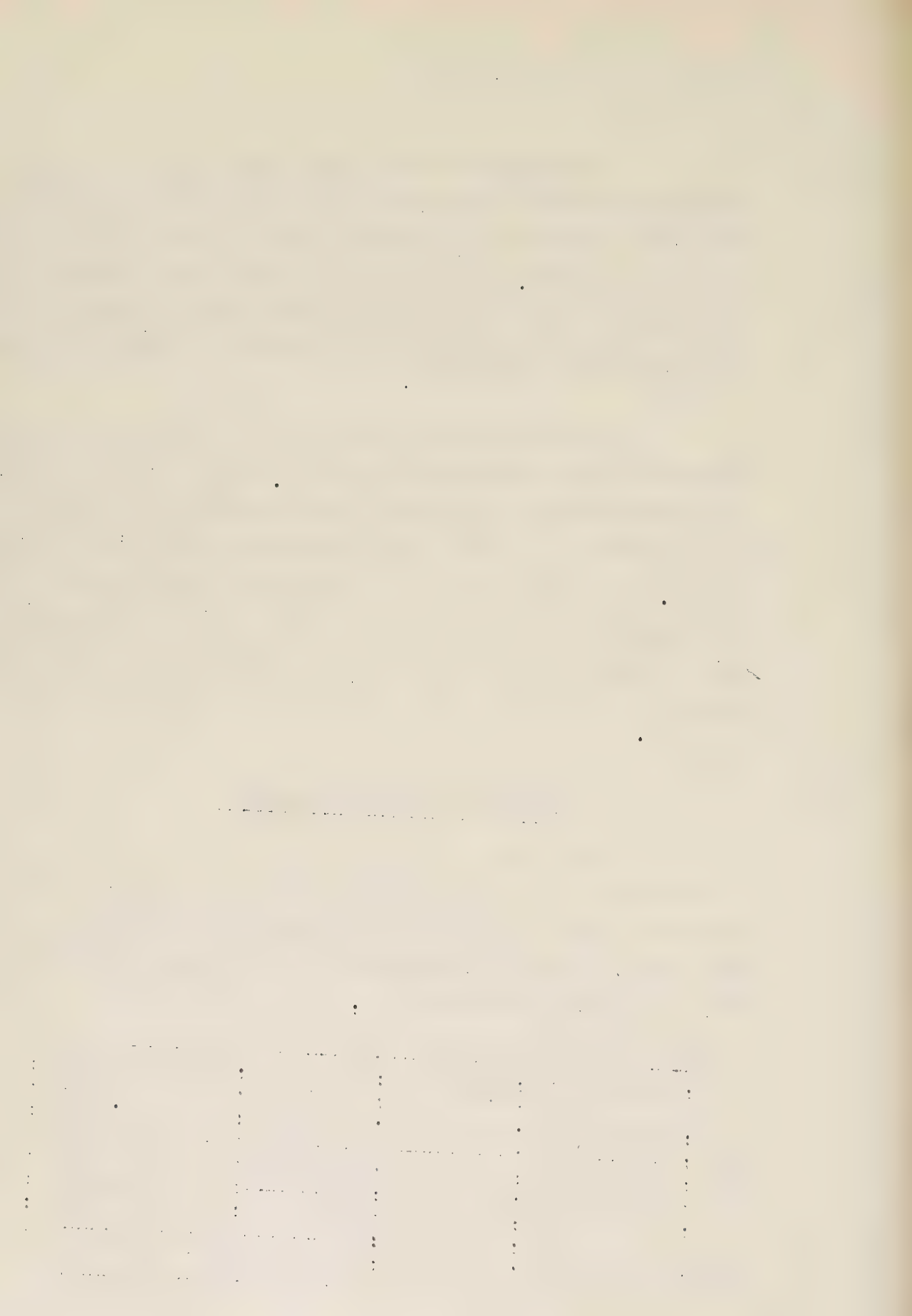
La réponse d'une jauge varie avec la température. Cependant, comme les quatre jauges subissent sensiblement les mêmes dérives, on constate que l'équilibre du pont n'est pas altéré. Ce but est d'autant mieux atteint que les quatre jauges équipent la même pièce de métal où règne sensiblement une température homogène du fait de sa bonne conductibilité thermique.

Le relaxomètre est équipé d'un four à résistances alimentées par autotransformateur. L'une d'elles (Fig.25) est commandée par un relais galvanométrique associé à un thermocouple BTE - CTE par l'intermédiaire d'un potentiomètre. Ce montage permet de régler la température du four entre 25 et 140°C avec une précision de 1/10 de degré. L'ensemble est soigneusement calorifugé pour réduire au minimum les perturbations d'origine thermique sur les jauges.

D - Résultats expérimentaux

Nous avons tracé les courbes de relaxation de la contrainte en fonction du temps et pour diverses températures dans le cas du polystyrène brut d'extrusion et pour trois états d'orientation correspondant aux conditions d'étirage suivantes :

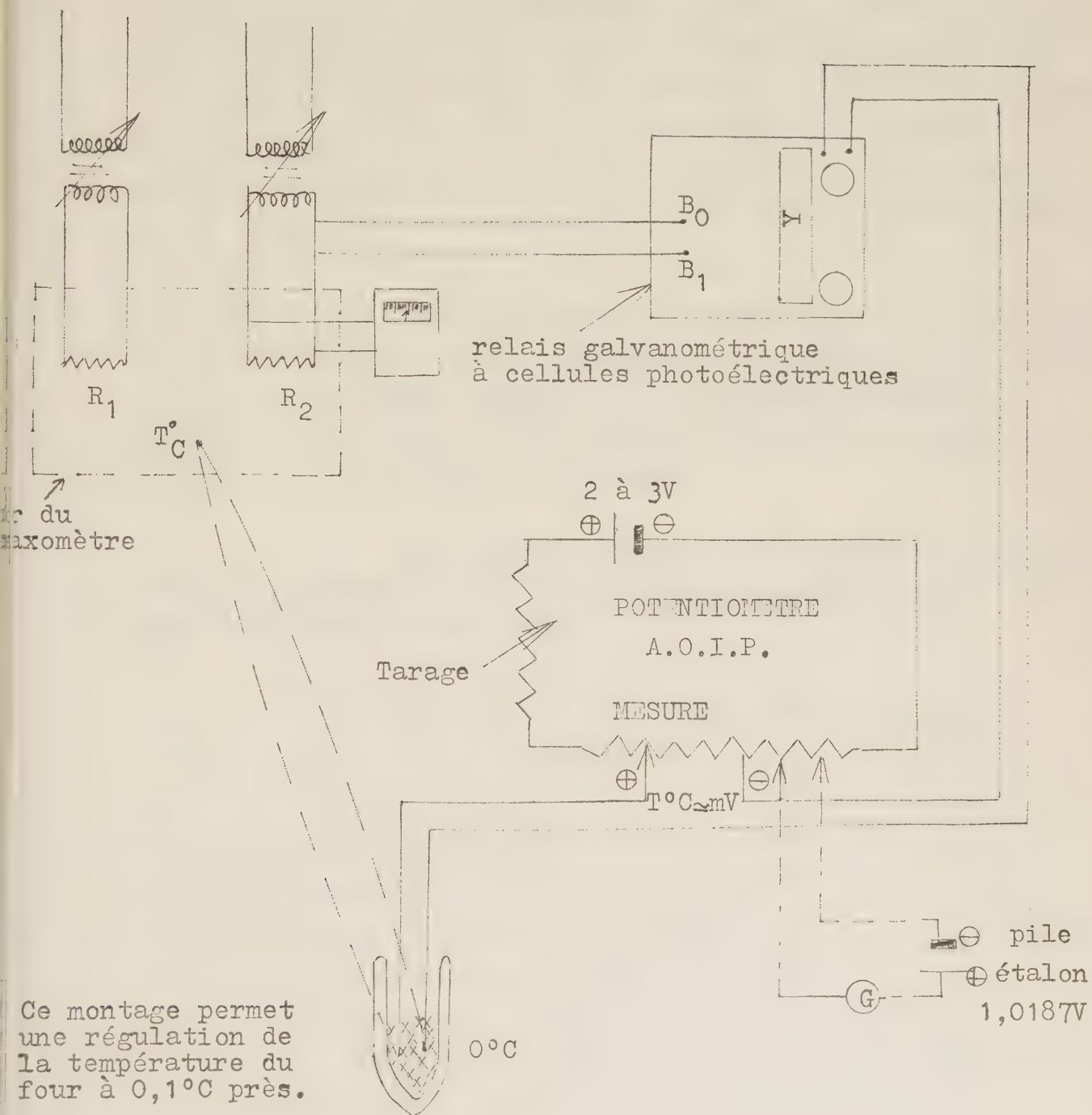
Température :	Vitesse :	Taux :	Biréfringence :
d'étirage :	d'étirage :	d'étirage :	$(n_{\gamma} - n_{\beta}) \cdot 10^{-5}$:
:	:	:	:
:	:	500 % :	# 1300 :
:	:	:	:
115°C :	1290% mn :	160 % :	# 300 :
:	:	:	:
:	:	65 % :	# 150 :
:	:	:	:



REGULATION DU FOUR DE RELAXOMETRIE

RELAIS GALVANOMETRIQUE

- Figure 25 -



1°) - Cas du polystyrène amorphe (Fig. 26)

A la température de 30°C, l'expérience montre que la contrainte qui résulte d'une déformation de 1% de l'échantillon décroît très lentement en fonction du temps. Le module se situe vers $2 \cdot 10^{10}$ dynes/cm². Le phénomène s'accroît dès que la température atteint 70°C, où, pour un temps de relaxation de l'ordre de 3 heures, le module tombe à 10^9 dynes/cm².

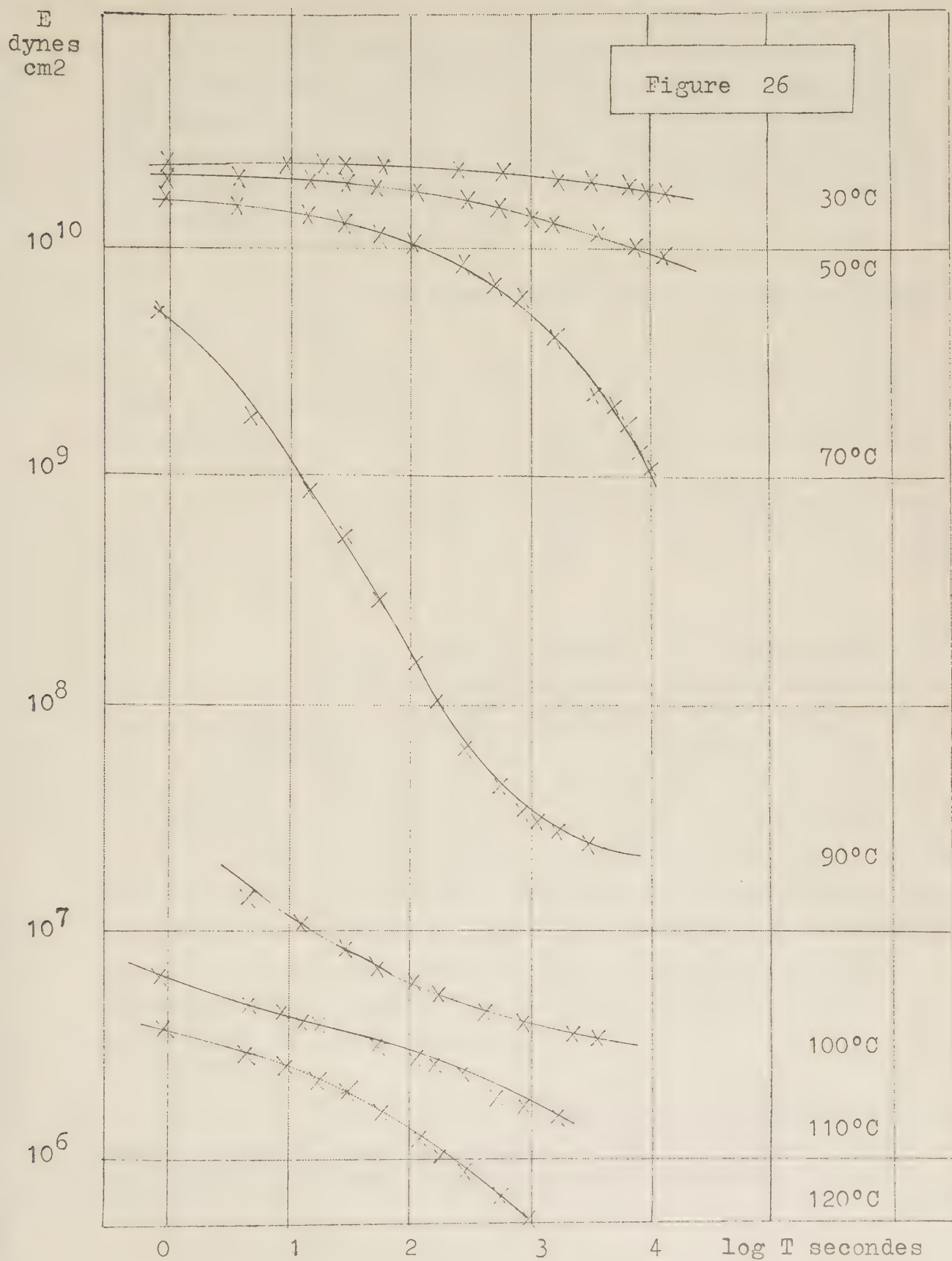
Au voisinage de la température de transition, la concavité des courbes s'inverse et le module passe d'une manière relativement rapide de 10^9 à $5 \cdot 10^6$ dynes/cm². A partir de 100°C jusque vers 110°C l'évolution du module en fonction du temps est moins rapide.

Vers 120°C l'allure de la courbe relaxation change de nouveau et la valeur du module devient alors rapidement très faible.

2°) - Principe de superposition temps-température.

Il est bien connu que chacune des courbes qui constituent ce faisceau est un fragment d'une courbe caractéristique de relaxation à une température arbitraire T_0 . On obtient cette courbe caractéristique par translation de chacun des fragments parallèlement à l'axe des abscisses pour les amener successivement à coïncider à partir de la courbe à T_0 . Le facteur de translation varie manifestement avec la température. Il est nul à la température T_0 .

COURBES DE RELAXATION DU POLYSTYRENE BRUT D'EXTRUSION



La courbe de relaxation caractéristique du polystyrène amorphe a été construite pour la température arbitraire $T_0 = 95^\circ\text{C}$ (Fig.27). Cette courbe est analogue à celles d'autres matériaux amorphes tels que le polyisobutylène et le polyméthacrylate de méthyle étudiés par de nombreux auteurs.(40) (41) (42).

On peut distinguer sur cette courbe les régions suivantes : (43)

a) - Une région où le module E_r se situe vers 2.10^{10} dynes/cm², et évolue très peu avec le temps. Il correspond au seul mécanisme E_1 du modèle représenté (Fig.11).

b) - Puis le module évolue très rapidement avec le temps. Ce domaine constitue la région dite de transition.

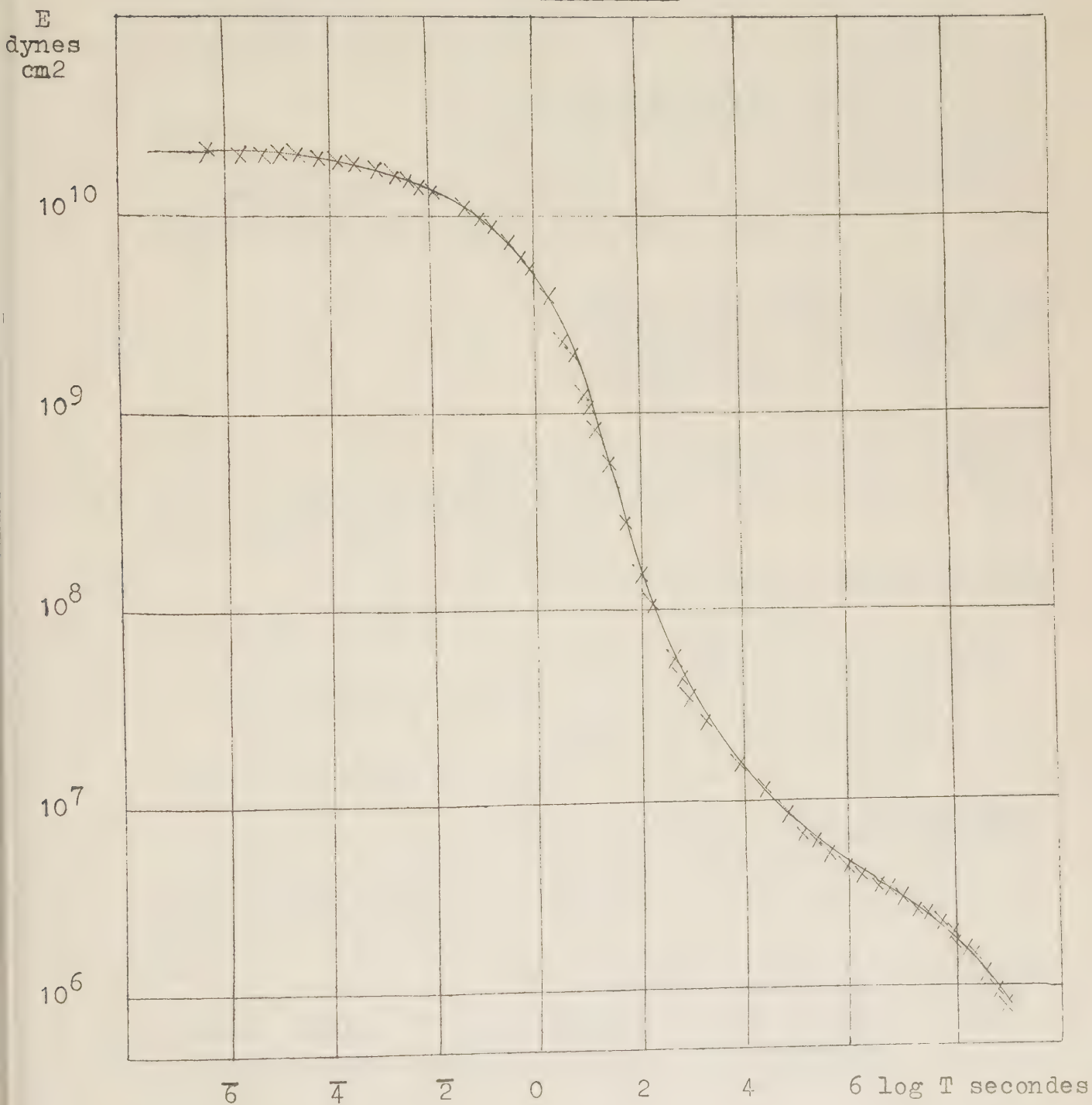
c) - Passé ce domaine, la courbe amorce un palier vers 5.10^6 dynes/cm². Ce palier est peu marqué ce qui s'explique par la masse moléculaire relativement faible du polystyrène étudié. Ce fait avait été prévu par ALFREY (3) et confirmé par les études effectuées sur des échantillons de polyisobutylène et de polyméthacrylate de méthyle de différentes masses moléculaires. Le palier ne se manifeste alors franchement que pour des masses moléculaires de l'ordre de 10^6 . Ce palier est représenté par le mécanisme E_2 . Il correspond au comportement hautement élastique du matériau, lié au degré d'enchevêtrement des chaînes qui croît avec la masse moléculaire.

d) - On distingue enfin une région où le module diminue très rapidement, ce qui s'explique par un glissement des chaînes les unes par rapport aux autres.

COURBE DE RELAXATION CARACTERISTIQUE DU POLYSTYRENE

BRUT D'EXTRUSION

- Figure 27 -



Cette partie de la courbe est fonction de la masse moléculaire. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de H. FUJITA et K. NINOMIYA (44) ce qui prouve la validité de la méthode de mesure utilisée.

3°) - Cas du polystyrène orienté

L'étude du phénomène de relaxation dans le cas du polystyrène orienté met en évidence certaines différences par rapport au polymère amorphe.

a) - Etude d'un échantillon dont la biréfringence est voisine de 100.10^{-5} (Fig.28)

A la température de 30°C, le module atteint la valeur de $3,4.10^{10}$ dynes/cm². Il décroît très peu en fonction du temps.

A 80°C, la courbe amorce un changement de concavité.

A 90°C, ce changement de concavité s'est précisé et la courbe se prolonge par un palier.

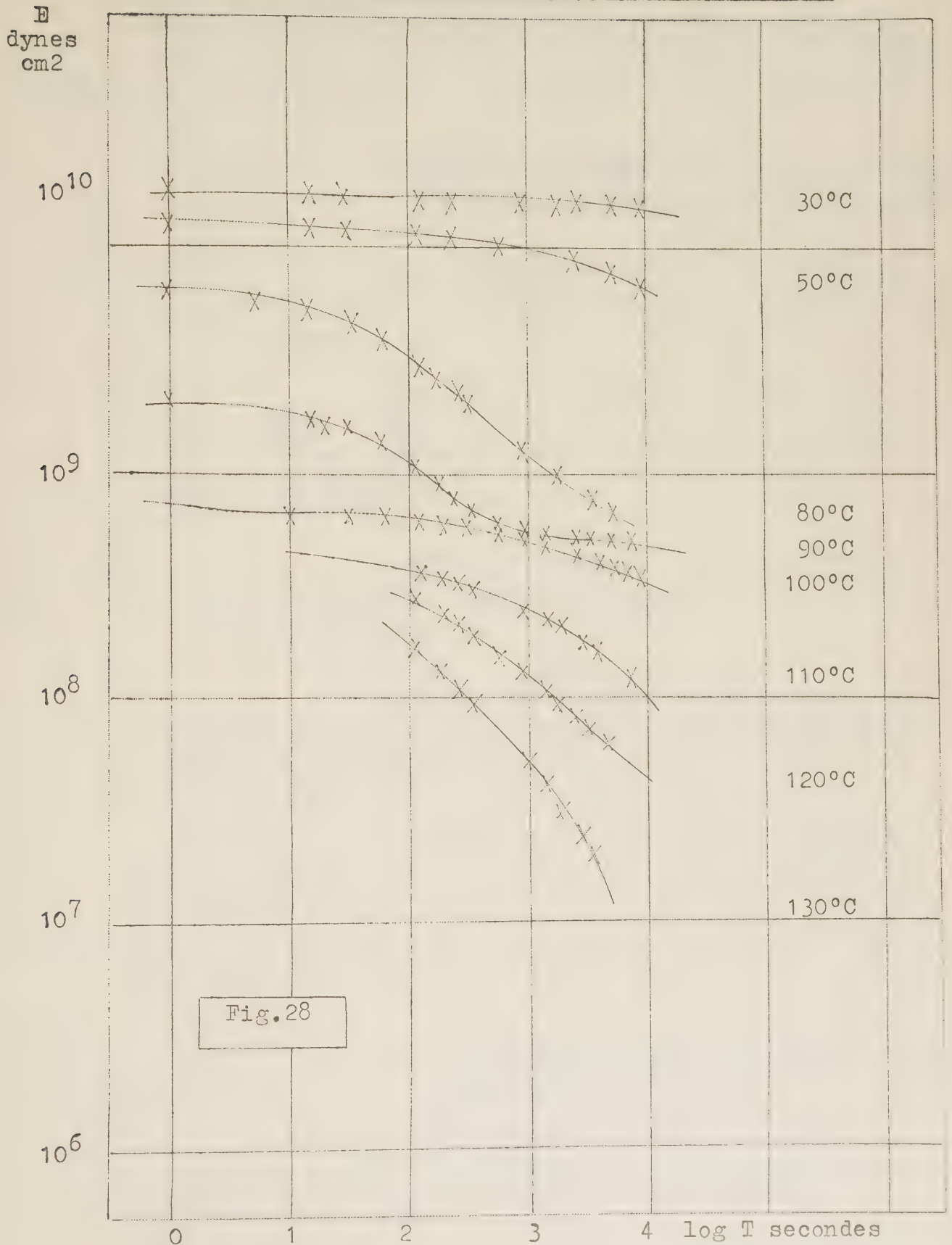
A 100°C, le module varie assez lentement au cours du temps.

Puis, pour les températures ^{supérieures} à 100°C, les courbes mettent en évidence une décroissance très rapide du module, sans apparition de nouveau palier.

La courbe de relaxation caractéristique, obtenue d'après la même méthode que dans le cas du polystyrène amorphe, présente deux paliers :

COURBES DE RELAXATION DU POLYSTYRENE ORIENTE $n_{\gamma} - n_{\beta} \neq 150 \cdot 10^{-5}$

CONDITIONS D'ETIRAGE 115°C VITESSE 1290%/mm TAUX 65%



Le premier se situe vers $3,4 \cdot 10^{10}$ dynes/cm² et le second vers $5 \cdot 10^8$ dynes/cm². (Fig. 31 -courbe 2).

b) Etude d'un échantillon dont la biréfringence est voisine de $300 \cdot 10^{-5}$ (Fig.29)

A la température de 30°C, le module se situe vers $3,6 \cdot 10^{10}$ dynes/cm² et évolue très peu en fonction du temps.

Mais dès la température de 70°C, le phénomène change d'aspect et la courbe présente un point d'inflexion et amorce un palier. Ce fait se précise à la température de 80°C.

A 90°C, la concavité de la courbe est inversée puis le module commence à décroître brusquement en fonction du temps.

Pour les températures supérieures à 90°C, le module décroît continuellement en fonction du temps sans manifester de nouveau palier.

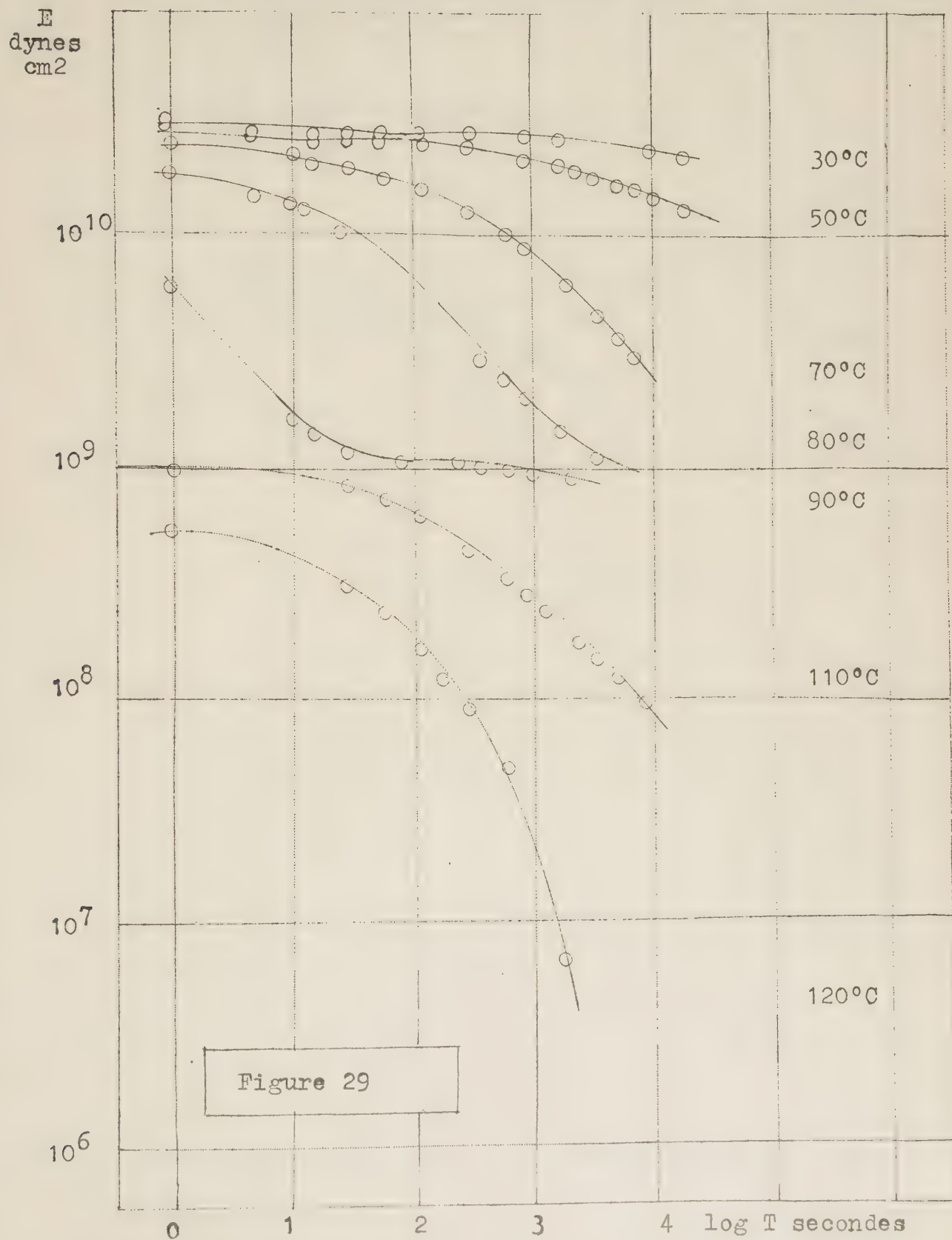
Ces courbes ont été composées suivant la méthode utilisée dans le cas du polymère amorphe. On note alors que les deux paliers présentés par cette courbe se situent respectivement vers $3,6 \cdot 10^{10}$ dynes/cm² et 10^9 dynes/cm². (Figure 31, courbe 3).

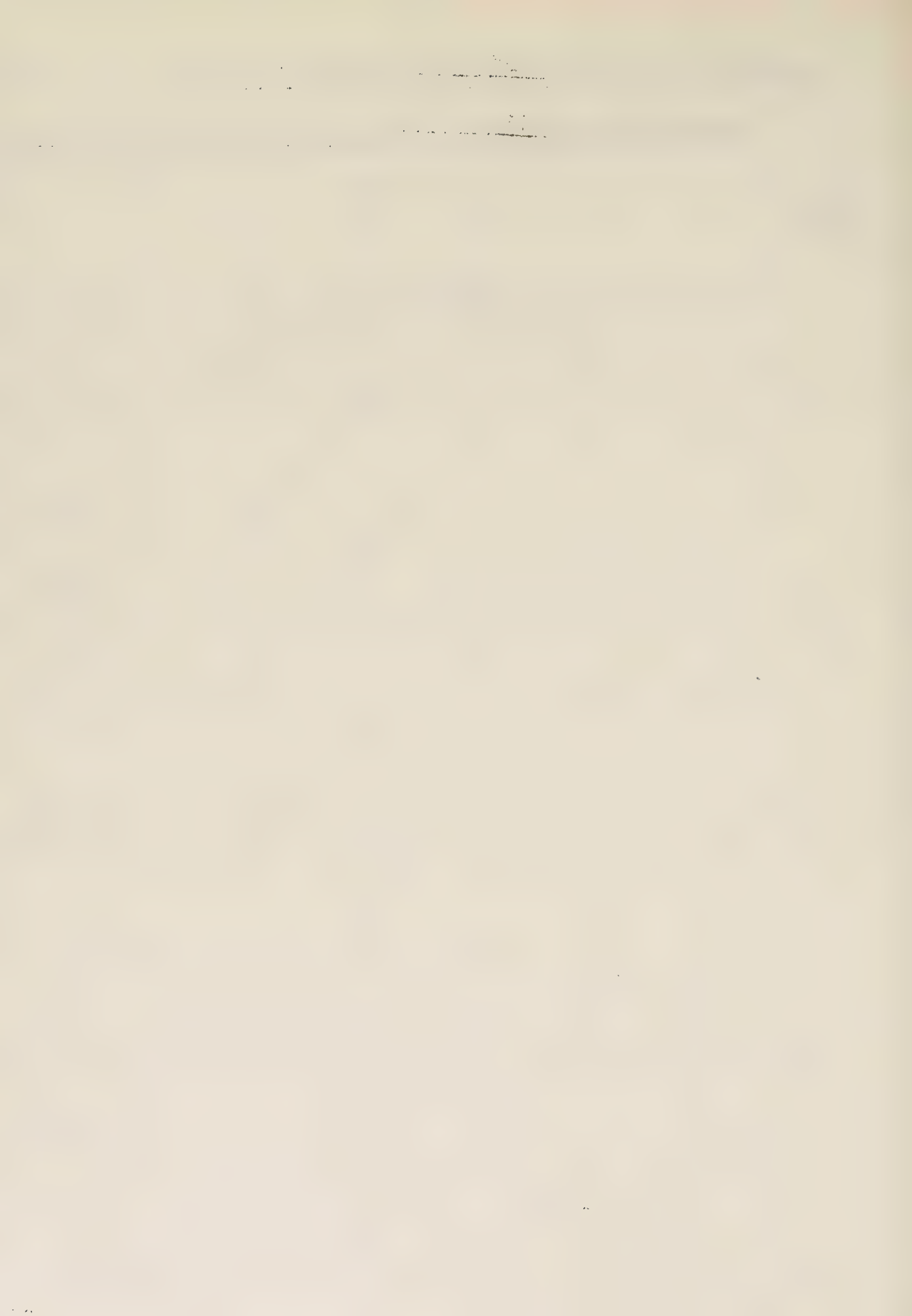
c) - Etude d'un échantillon dont la biréfringence est de $1300 \cdot 10^{-5}$ (Fig.30)

A la température de 30°C le module se situe vers $3,8 \cdot 10^{10}$ dynes/cm². Il évolue toujours très peu en fonction du temps.

COURBES DE RELAXATION DU POLYSTYRENE ORIENTE $n_{\gamma} - n_{\beta} = 400 \cdot 10^{-5}$

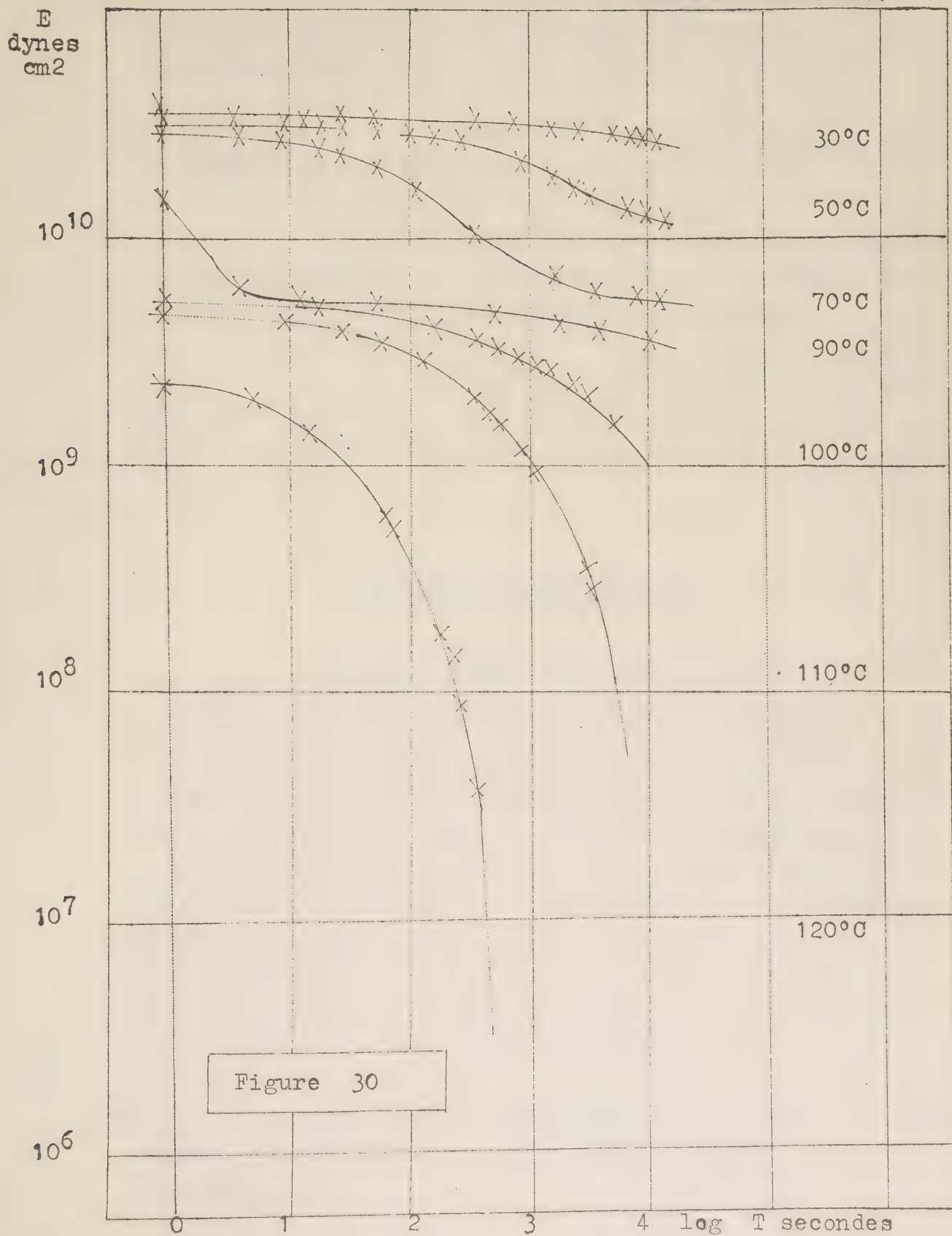
CONDITIONS D'ETIRAGE 115°C VITESSE 1290% mn TAUX 160%

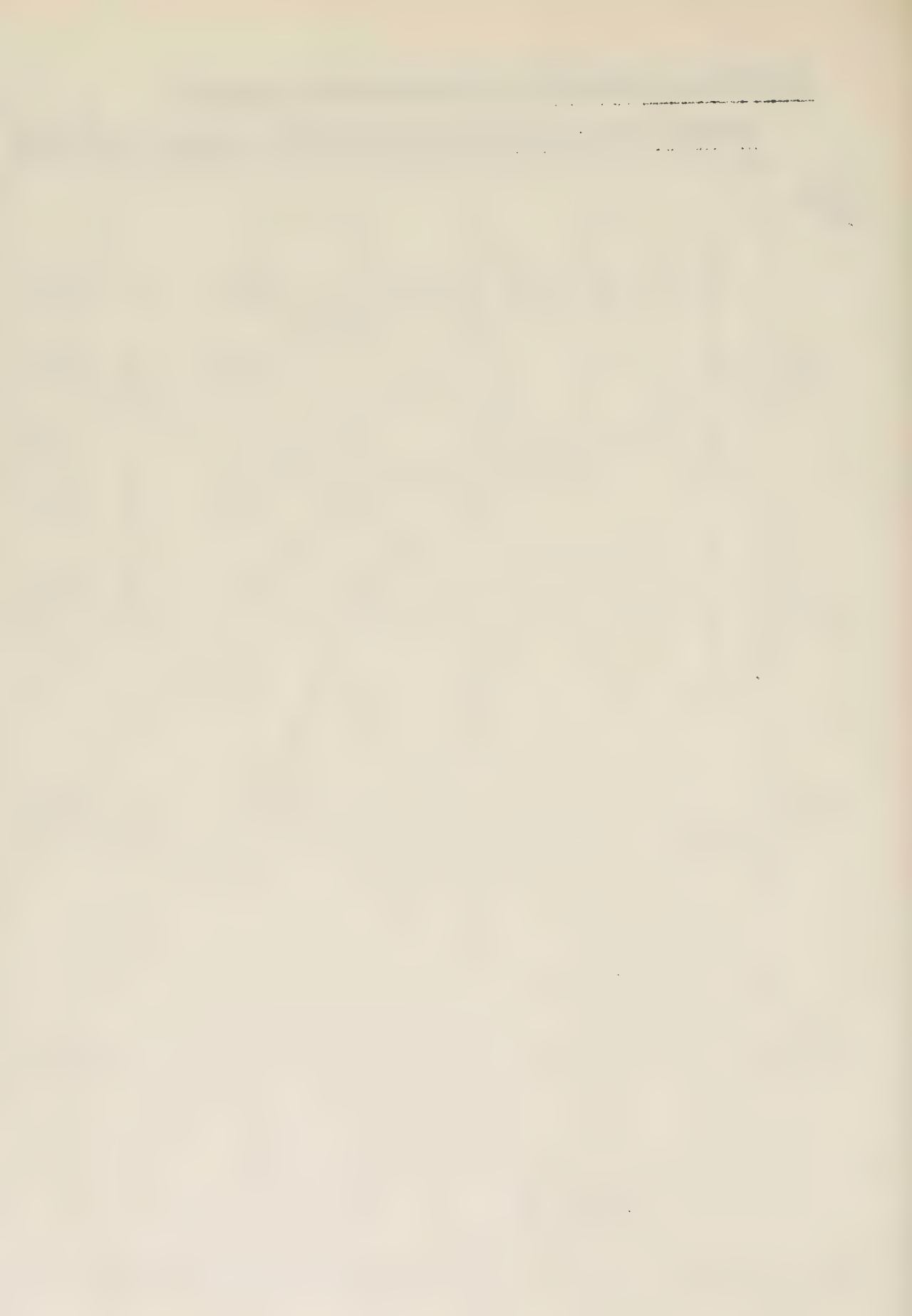




COURBES DE RELAXATION DU POLYSTYRENE ORIENTE $n_{\gamma} - n_{\beta} = 1300 \cdot 10^{-5}$

CONDITIONS D'ETIRAGE 115°C VITESSE 1290%_{mn} TAUX 500%





Mais dès la température de 50°C, la courbe amorce un point d'inflexion qui amène l'apparition d'un palier dès 70°C.

Le changement de concavité se produit à la température de 90°C.

Au delà de cette température, les courbes manifestent un palier de plus en plus court et se terminent par une chute très brusque du module.

La courbe caractéristique de relaxation correspondante présente donc à nouveau deux paliers situés respectivement vers $3,8.10^{10}$ et 4.10^9 dynes/cm². (Fig.31, courbe 4).

E - Essai d'interprétation

Une expérience très simple consiste à placer un échantillon de polystyrène orienté entre les pinces du relaxomètre sans lui communiquer de déformation. Si l'on porte alors cet échantillon à une température convenable, on constate que l'échantillon exerce une force de traction sur le capteur. Cette force, sous laquelle s'effectueraient le retrait si l'échantillon était libre est d'autant plus élevée que le rendement en orientation est meilleur. Ainsi pour des échantillons étirés à la température de 115°C et à la vitesse de 1290%/mn, cette tension peut atteindre 0,4 Kgf/mm² à la température de 100°C lorsque le taux d'étirage atteint 750%.

Cette valeur correspond à la tension enregistrée au début de l'expérience. Elle décroît avec le temps. (Fig.32) .

COURBES DE RELAXATION CARACTERISTIQUES DU POLYSTYRENE

- BRUT D'EXTRUSION (1)
 - ORIENTE PAR ETIRAGE
 à 115°C Vitesse 1290%mn

TAUX { (2) 65%
 (3) 160%
 (4) 500%

- Figure 31 -

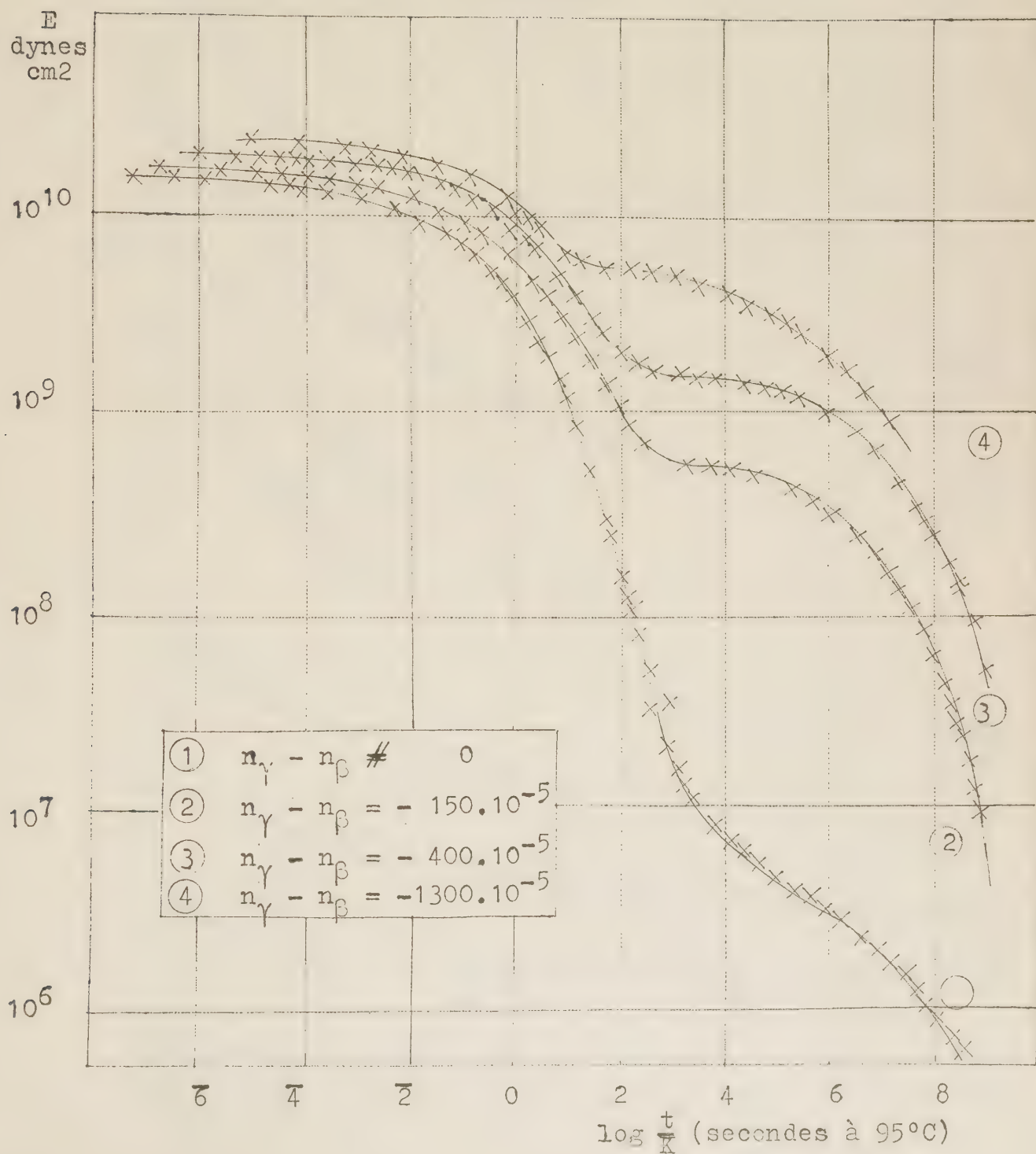
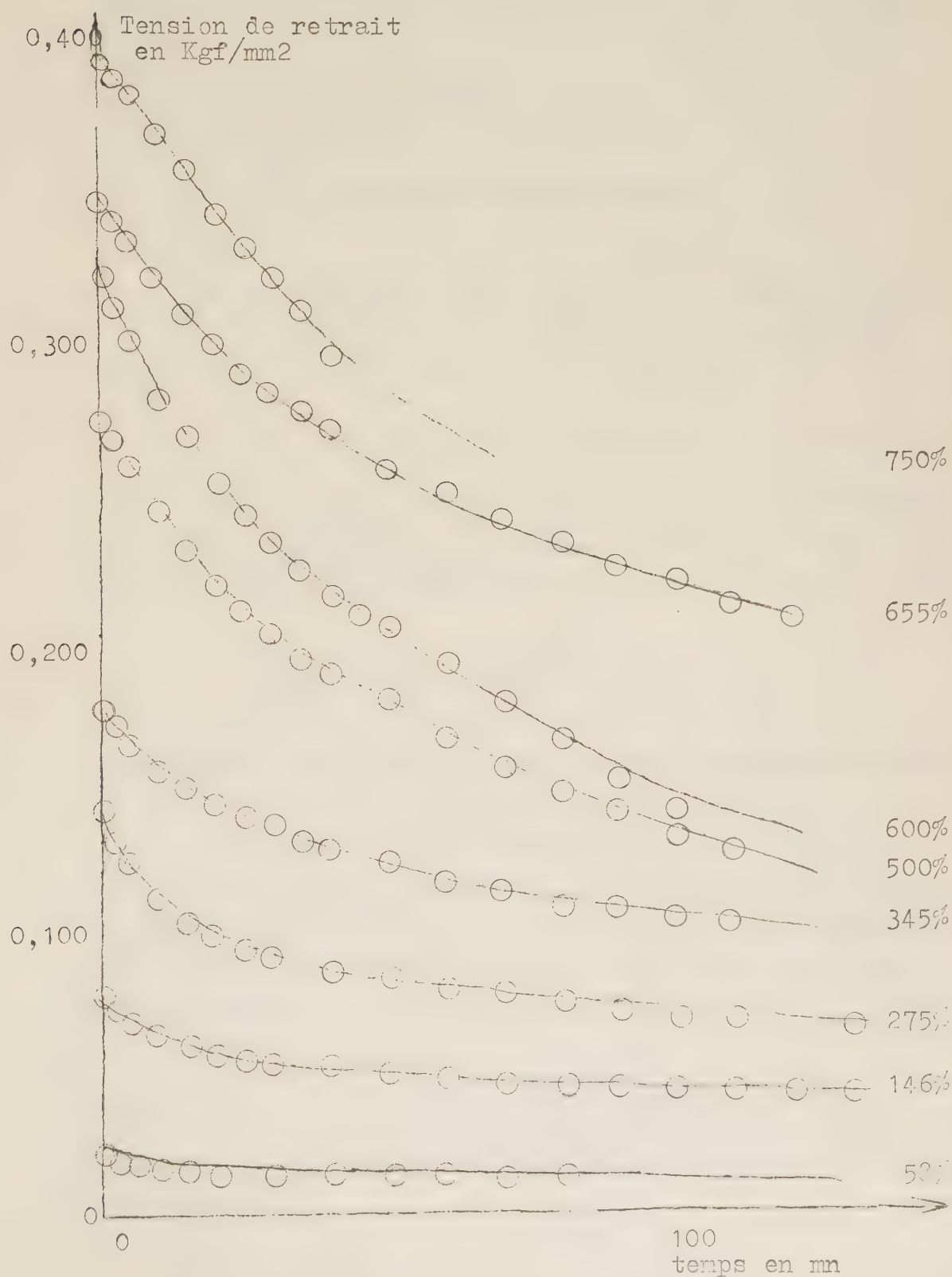


Fig.32

EVOLUTION DE LA TENSION DE RETRAIT À 100°C EN

FONCTION DU TEMPS ET POUR DIFFERENTS TAUX

POLYSTYRENE ORIENTE À 115°C VITESSE 1290%mn



On sait depuis les travaux de KUHN (45) que l'entropie S d'une chaîne macromoléculaire peut s'exprimer :

$$S = S_0 - k b^2 r^2$$

$$S_0 = \text{Constante}$$

$$k = \text{constante de Boltzmann}$$

$$b = \frac{3}{2} n l^2 \quad \text{où } n \text{ et } l \text{ représentent le nombre de motifs et la longueur d'un motif de la chaîne.}$$

$$r = \text{distance des extrémités de la chaîne.}$$

Le travail nécessaire W pour porter la distance des extrémités de la chaîne de r à $r + dr$ est égal à la variation d'énergie libre qui en résulte, soit :

$$\frac{dW}{dr} = \frac{dA}{dr} = - T \frac{dS}{dr}$$

en supposant que la variation d'énergie interne est nulle.

Dans ces conditions $\frac{dW}{dr} = 2 k T b^2 r$. La mise en jeu d'un certain travail implique l'existence d'une tension f agissant suivant la direction r aux extrémités de la chaîne. Le travail effectué par cette force dans un déplacement dr est de la forme $f dr$.

On trouve alors par identification $f = 2 k T b^2 r$. f représente la force que l'on doit appliquer pour maintenir les extrémités d'une chaîne à la distance r .

Cette force est à l'origine des phénomènes de retrait et de relaxation de biréfringence. Elle permet d'expliquer au moins qualitativement la tension qui s'exerce sur le capteur lorsque les chaînes engagées dans le réseau se trouvent libérées par élévation de température.

On voit de suite qu'il devient possible d'interpréter les anomalies apparentes des courbes de relaxation caractéristiques du polystyrène orienté par rapport à celle du polystyrène amorphe (Fig.31).

En effet, dans le cas du polystyrène amorphe le module qui caractérise chacun des paliers de la courbe (Fig.26) résulte du quotient de la réponse du capteur par l'allongement imposé.

Aux températures notablement inférieures à la température de transition, cette méthode peut se justifier car les mécanismes moléculaires responsables de la haute élasticité n'entrent pas en jeu. On observe précisément que l'orientation n'a que peu d'influence sur la valeur du module du premier palier. Il en va différemment dans le cas du second palier où interviennent les forces de retrait qui s'exercent sur les chaînes par élévation de température et qui se superposent aux tensions résultant de la petite déformation imposée au matériau suivant le principe de la méthode de mesure. Il conviendrait donc d'introduire également la déformation des chaînes qui résulte du traitement d'étirage pour calculer la valeur du module correspondant.

Le déplacement du palier caoutchoutique apparaît ainsi comme une mesure indirecte des forces de retrait. La valeur du module correspondant à chacun des paliers caoutchoutiques dans les échantillons orientés est d'autant plus élevée que le rendement en orientation est meilleur.

L'évolution des courbes de relaxation du polystyrène avec l'orientation établit sans ambiguïté l'origine moléculaire des forces de retrait dans le cadre du comportement viscoélastique des polymères amorphes.

L'apparition de ces forces résulte d'une diminution d'entropie des molécules étirées conduisant à un certain état d'ordre dans l'édifice moléculaire. La manière dont elles se manifestent démontre que l'état orienté, dans un polymère amorphe correspond à une structure instable.

CONCLUSIONS

Les expériences de retrait, de relaxation de biréfringence et de relaxation mécanique mettent en évidence l'existence de contraintes internes dans le polystyrène étiré.

Ces forces ont une origine entropique : elles traduisent la tendance des chaînes à recouvrer leur configuration la plus probable. Elles paraissent d'autant plus considérables que le traitement d'orientation est plus efficace.

Ayant ainsi même origine et même signification que la biréfringence d'orientation, ces forces pourraient servir à caractériser le rendement en orientation dans le polystyrène comme le suggèrent les expériences de retrait et de relaxation.

Ces forces, d'origine entropique, mettent en évidence le caractère instable des structures orientées dans le cas des polymères amorphes et non cristallisables.

Vue d'ensemble du Relaxomètre

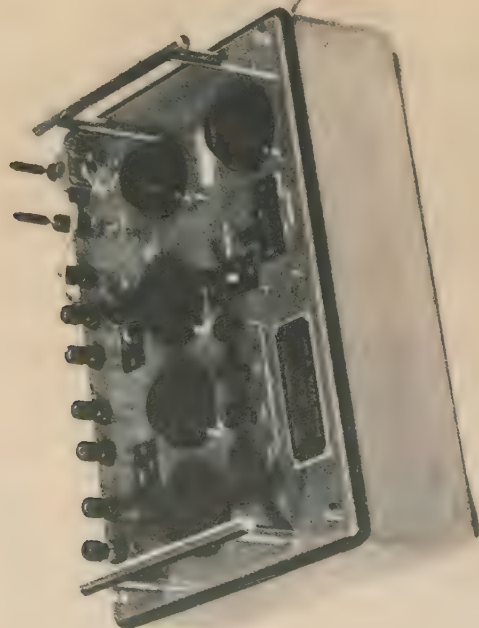
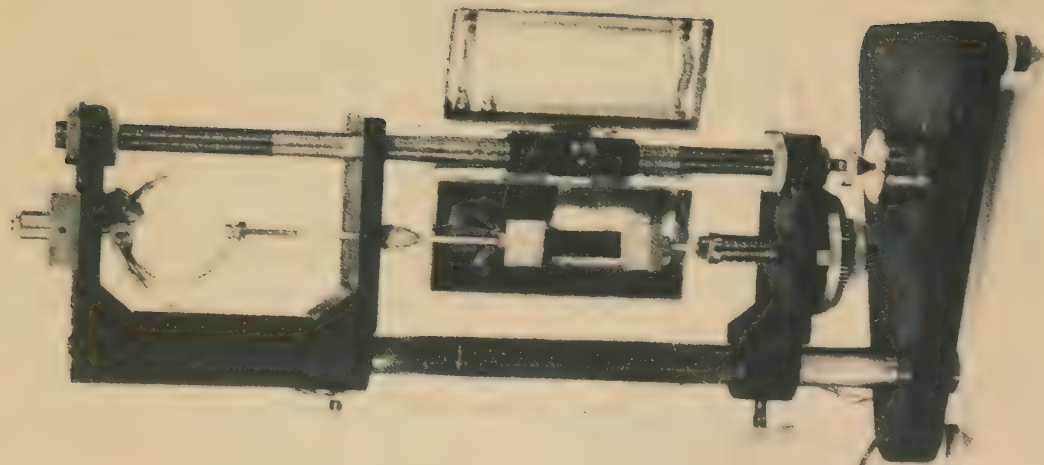
Sur ce cliché le relaxomètre est accompagné d'un pont d'extensométrie A.O.I.P. et du galvanomètre de mesure.

Comme on le voit, le relaxomètre se compose essentiellement de deux pinces. La pince inférieure est mobile. Elle est commandée par une vis-mère, munie d'un tambour gradué. Cet ensemble permet de communiquer à l'échantillon une déformation connue avec une bonne précision.

La pince supérieure est solidaire d'un capteur annulaire, équipé de jauges de contrainte, par l'intermédiaire d'une tige. Cet équipement prend son appui sur le plateau supérieur, suspendu à un cône qui repose sur sa pointe. Lorsque l'échantillon engagé entre les pinces est déformé, les différentes pièces s'allongent ainsi d'elles-mêmes entre le point d'appui supérieur à l'extrémité du cône, et le point d'appui inférieur au niveau du système de traction.

Un four ouvrant, équipé de résistances électriques et d'un ventilateur permet de porter l'échantillon à la température désirée avec une précision de 1/10 de degré.

Le pont d'extensométrie et le galvanomètre permettent d'étudier la réponse des jauges de contrainte. Le galvanomètre peut être remplacé par un appareil enregistreur à suiveur de spot. Un étalonnage préalable permet de vérifier que la réponse du pont est proportionnelle à la tension exercée sur le capteur dans le domaine de déformation élastique des jauges.



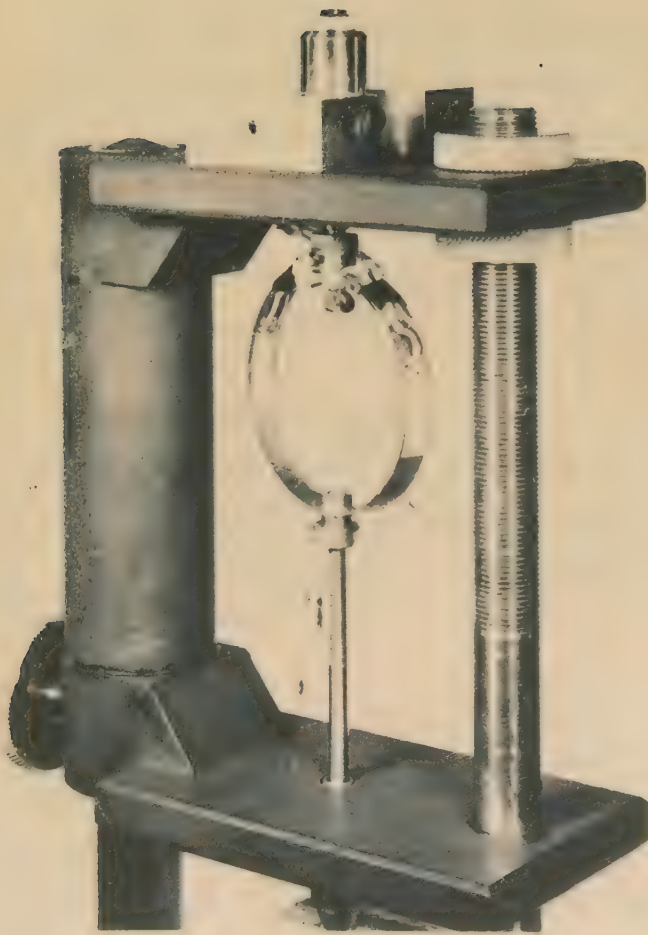
- Planche IV -

Vue du Capteur

Le capteur apparaît sur ce cliché équipé des jauges de contraintes. Ces jauges sont constituées d'un fil en constantan de 20 à 30 μ de diamètre collé entre deux feuillets cellulósiques. Ces jauges sont collées à la surface du capteur, dont elles suivent les déformations. Les variations de résistance des fils constituant les jauges sont étudiées à l'aide du pont de mesure.

Le montage représenté comporte quatre jauges collées sur les faces internes et externes du capteur. Leurs connections sont effectuées de manière à obtenir le maximum de sensibilité.

La faible épaisseur du capteur et la bonne conductibilité calorifique du métal suppriment pratiquement les dérives d'origine thermique sur les jauges. Leurs variations de résistances dues aux fluctuations de température s'annulent deux à deux.



- CONCLUSIONS GENERALES -

Nous avons étudié les phénomènes d'orientation dans les polymères amorphes à chaînes linéaires, dont le polystyrène atactique est un représentant typique.

Nous avons construit une machine destinée à imposer à des échantillons de polystyrène sous forme de feuille, une déformation monodirectionnelle.

Cet appareil nous a permis d'observer le rendement en orientation dans le polystyrène à des températures variant de 99 à 150°C pour des vitesses d'étirage pouvant s'élever jusqu'à 6336%/mm, et des taux d'étirage allant jusqu'à 750%.

Les mesures de biréfringence constituent la méthode la plus commode pour rendre compte de ce rendement en orientation. Celui-ci varie d'une manière considérable avec la température d'étirage qui apparaît comme le facteur prépondérant de l'opération. Il évolue également avec la vitesse et le taux d'étirage.

Les propriétés mécaniques du matériau dans la direction d'étirage présentent des variations parallèles à celles de la biréfringence. Nous avons suivi leurs variations par des mesures de module d'Young dynamique. Cependant leur amplitude est plus faible et la biréfringence

apparaît comme la propriété la plus sensible au rendement en orientation.

Les mesures de biréfringence ne permettent d'établir qu'une classification des états orientés. En effet, la haute élasticité du polystyrène, dont elle dépend, doit être envisagée dans le cadre plus général des propriétés viscoélastiques et structurales de ce matériau. Aussi les théories de la haute élasticité qui permettent de décrire le comportement des élastomères ne permettent en définitive qu'une description qualitative des phénomènes d'orientation dans les matériaux amorphes.

Le traitement d'étirage a pour effet d'écarter les chaînes de leur configuration la plus probable. Ce fait se traduit par l'établissement d'un système de contraintes internes dans le matériau qui constitue sans doute l'aspect essentiel de l'orientation dans les polymères amorphes.

Ces contraintes sont à l'origine des phénomènes de retrait que nous avons étudiés systématiquement en fonction des variables de l'étirage. L'écart à la réversibilité de l'orientation est d'autant plus faible que le rendement en orientation est meilleur.

Les études de relaxation de biréfringence dans le polystyrène permettent de préciser l'importance et l'origine moléculaire des contraintes dans le polystyrène orienté.

Ces contraintes sont de nature à modifier le comportement rhéologique du matériau. Nous avons donc construit un relaxomètre destiné à étudier l'évolution de la contrainte en fonction du temps et de la température dans un échantillon soumis à une déformation constante. Cet appareil équipé d'un capteur à jauges de contrainte a été rendu enregistreur. Il nous a permis de comparer les spectres des temps de relaxation du polystyrène dans l'état amorphe et dans l'état orienté.

Les études de retrait, de relaxation de biréfringence et de relaxation mécanique, permettent de conclure à l'existence d'un système de contrainte dans l'échantillon, d'autant plus intense qu'il est mieux orienté.

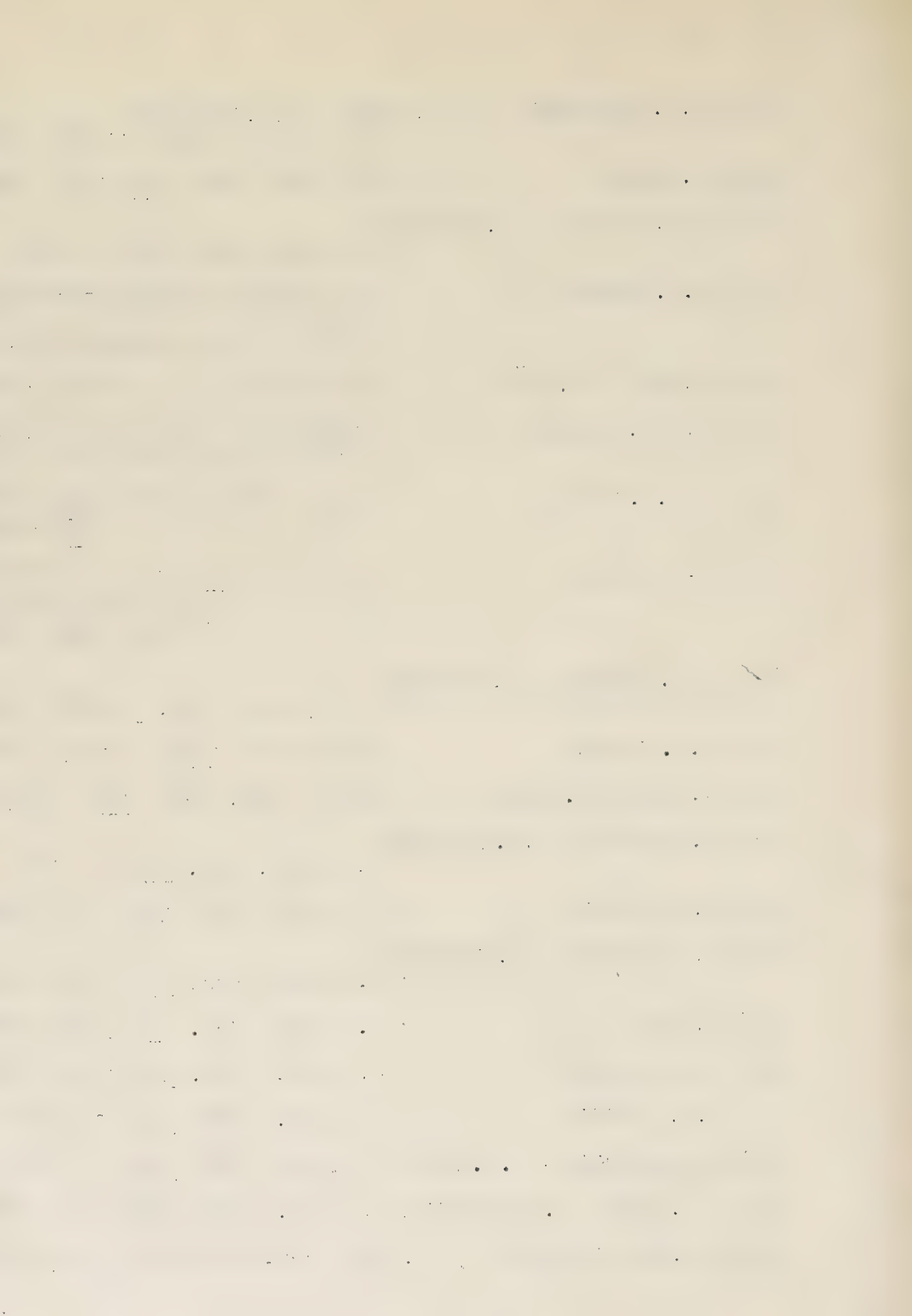
Les mêmes mécanismes moléculaires sont à l'origine de l'apparition de ces contraintes et de la biréfringence d'orientation. A ce titre, elles pourraient également servir à caractériser le rendement en orientation.

Du point de vue thermodynamique, l'orientation des chaînes revient à une diminution d'entropie. Faute de pouvoir évoluer vers une structure différente, la structure cristalline par exemple, la structure des matériaux amorphes orientés ne peut présenter de caractère de stabilité, comme vient de l'illustrer le cas particulier du polystyrène.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Thèse R.CALINET : Faculté des Sciences de
l'Université de Paris (1955)
- (2) Thèse J.COSTE : Faculté des Sciences de
l'Université de Paris (1955)
- (3) T.ALFREY Jr. : Mechanical Behaviour of High
Polymers.
New-York (1948)
Interscience Publishers Inc.
- (4) Mc ADAMS : Heat Transmission
New-York (1954)
Mc Graw-Hill Book
- (5) J.L.WILLIAMS - H.J.KARAM - K.J.CLEEREMANN - H.W.RINN
: J. Polym. Sci. 8, 3, 345, 1952
- (6) R.G.CHEATHAM - A.G.H.DIETZ
: Industrie des Plastiques Modernes
4, 1, 30, 1952
- (7) E.M.WEIR - P.W.SELWOOD : J. Amer. Chem. Soc. 73, 3484, 1951
- (8) S.JOUSSOT-DUBIEN : J. Chim. Phys. 56, 5, 513, 1959
- (9) J.COSTE : Seconde Thèse
Proposition donnée par la
Faculté des Sciences de Paris
(1955)
- (10) L.GLATT - J.W.ELLIS : J. Chem. Phys. 19, 4, 449, 1951
- (11) C.Y. LIANG - S.KRIMM : J. Polym. Sci. 27, 1, 241, 1958
- (12) G.BRUHAT : Cours de Physique Générale
Paris (1954)
Masson et Cie Ed.
- (13) J.BAILEY : India Rubber World
118, 225, May 1948
- (14) BRYCE - MAXWELL - L.F.RAHM
: S.P.E. J. Nov. 1950, p. 7

- (15) K.J.CLEEREMANN - H.J.KARAM - J.L.WILLIAMS
: Mod. Plast. 30, 119, Mai 1953
- (16) J.SPENCE
: J. phys. Chem. 43, 865, 1939
- (17) L.E.NIELSEN - R.BUCHDAHL
: J. appl. Phys. 21, 6, 488, 1950
- (18) H.A.STUART
: Die Physik der Hoch Polymeren
Tome III
Berlin (1955) Springer Verlag
- (19) W.KUHN - F.GRÜN
: Kolloid-Z. 101, 3, 248, 1942
- (20) L.R.G.TRELOAR
: Physics of Rubber Elasticity
Oxford University Press (1957)
- (21) L.R.G.TRELOAR
: Trans. Faraday Soc. 43, 277, 1947
43, 284, 1947
- (22) F.H.MÜLLER
: Kolloid-Z. 95, 2, 138, 1941
95, 3, 306, 1941
96, 2/3, 326, 1941
- (23) L.E.NIELSEN - R.BUCHDAHL
: J. Colloid. Sci. 5, 282, 1950
- (24) J.J.HERMANS
: Kolloid-Z. 103, 3, 210, 1943
- (25) W.KUHN - H. KUHN
: Helv. chim. Acta 26, 1394, 1943
- (26) R.S.STEIN - A.V.TOBOLSKY
: J. Polym. Sci. 11, 3, 285, 1953
- (27) E.F.GURNEE
: J. appl. Phys. 25, 10, 1232, 1954
- (28) L.E.NIELSEN - R.BUCHDAHL
: J. chem. Phys. 17, 839, 1949
- (29) W.KUHN
: J. Polym. Sci. 1, 380, 1946
- (30) R.D.ANDREWS
: J. appl. Phys. 25, 10, 1223, 1954
- (31) R.D.ANDREWS
: J. appl. Phys. 26, 9, 1061, 1955
- (32) R.D.ANDREWS - J.F.RUDD: J. appl. Phys. 27, 9, 990, 1956
- (33) J.R.RUDD - R.D.ANDREWS: J. appl. Phys. 29, 10, 1421, 1958
- (34) J.R.Mc LOUGHLIN
: Rev. sci. Instrum. 23, 9, 459, 1952



- (35) R.S.STEIN - H.SCHAEVITZ
: Rev. sci. Instrum. 19, 12, 835, 1948
- (36) E.T.KUBU
: Textile Research Journal
22, 12, 765, 1952
- (37) H.W.H.ROBINSON - H.A.VODDEN
: Industr. engng. Chem.
47, 1477, Juillet 1955
- (38) A.V.TOBOLSKY - I.B.PRETTYMAN - J.H.DILLON
: J. appl. Phys. 15, 4, 380, 1944
- (39) M.T.WATSON - W.D.KENNEDY - G.M.ARMSTRONG
: J. appl. Phys. 26, 6, 701, 1955
- (40) R.D.ANDREWS - N.HOFMANN BANG - A.V.TOBOLSKY
: J. Polym. Sci. 3, 5, 669, 1948
- (41) R.D.ANDREWS - A.V.TOBOLSKY
: J. Polym. Sci. 7, 2-3, 221, 1951
- (42) A.V.TOBOLSKY - J.R.Mc LOUGHLIN
: J. Polym. Sci. 8, 5, 543, 1952
- (43) A.V.TOBOLSKY - E.CATSIFF
: J. Polym. Sci. 19, 111, 1956
- (44) H.FUJITA - K.NINO MIYA
: J. Polym. Sci. 24, 233, 1957
- (45) W.KUHN
: Kolloid-Z. 76, 258, 1936
87, 3, 1939

